= 1446
97
KAT
REFERALVA
781

1 R

REVISTA DE CHIMIE

București, ianuarie 1962, vol. 13, p. 1—64

UZINA DE
SUPERFOSFAȚI SI ACID SULFURIC

NAVODARI

produce

Pentru agricultură:

Superfosfat simplu
Superfosfat granulat

Pentru industrie:

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic

E 1446

Revista de Chimie.

INDEX ALFABETIC

PE AUTORI ȘI PROBLEME

PENTRU

ANUL 1962

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Albu C., nr. 7, p. 421
Alexandru L., nr. 2, p. 80
Alexandru L., nr. 5, p. 279
Alexandru L., nr. 11, p. 675
Ambruş T., nr. 4, p. 193
Ambruş T., nr. 5, p. 275
Anastasescu Gr., nr. 1, p. 55
Anastasescu Gr., nr. 9, p. 558
Anastasiu St., nr. 5, p. 282
Andonian M., nr. 6, p. 340
Apostolache Seb., nr. 10, p. 615
Atanasiu I., nr. 8 p, . 542

Baltac M., nr. 6, p. 376
Balif G., nr. 11, p. 682
Banciu A. S., nr. 4, p. 246
Banciu A. S., nr. 5. p. 310
Banciu A. S., nr. 10, p. 628
Barbul M., nr. 6, p. 362
Barbu N., nr. 7, p. 405
Basarabescu T., nr. 3, p. 146
Bădic E., nr. 7, p. 411
Bărbulescu V., nr. 7, p. 421
Benari S., nr. 1, p. 20
Benari S., nr. 9, p. 545
Beral H., nr. 1, p. 54
Beral H., nr. 2, p. 105
Beral H., nr. 3, p. 172
Beral H., nr. 4, p. 239
Bercovici I., nr. 2, p. 84
Beşchea C., nr. 6, p. 362
Berşadschi D., nr. 3, p. 192
Berşadschi D., nr. 4, p. 256
Berşadschi D., nr. 7, p. 448
Biazi F., nr. 10, p. 584
Bischof K., nr. 4, p. 205
Binig L., nr. 7, p. 431
Boiangiu T., nr. 6, p. 356
Boiangiu T., nr. 8, p. 465
Buhescu R., nr. 7, p. 405
Bulăceanu R., nr. 12, p. 735
Burnea I., nr. 3, p. 170
Burnea I., nr. 4, p. 239
Burnea I., nr. 9, p. 557
Bunuş Fl., nr. 10, p. 601
Butaciu F., nr. 2, p. 80
Buşniţă M., nr. 7, p. 405
Blum-Lazăr L., nr. 8, p. 452
Breţcanu D., nr. 3, p. 141
Brodman D., nr. 3, p. 129
Brodman F., nr. 10, p. 577
Brodman F., nr. 11, p. 668

Casian E., nr. 7, p. 436
Călin C., nr. 7, p. 411
Călin C., nr. 11, p. 690
Ceauşescu D., nr. 4, p. 238
Ciocoiu P., nr. 4, p. 198
Ciuştea C., nr. 12, p. 757
Cociaşu C., nr. 1, p. 49
Cociumian L., nr. 8, p. 483
Cohn E., nr. 10, p. 619
Constantinescu T., nr. 1, p. 54
Constantinescu M., nr. 8, p. 452
Cornea V., nr. 3, p. 141
Cosmin A., nr. 3, p. 170
Cosmin A., nr. 4, p. 239
Costian D., nr. 3, p. 158
Costian D., nr. 12, p. 753
Curea E., nr. 3, p. 162
Curievici I., nr. 7, p. 401
Craiu V., nr. 11, p. 648
Craiu C., nr. 12, p. 729
Crăciuneanu R., nr. 6, p. 372
Creangă L., nr, 12, p. 718
Cristescu C., nr. 2, p. 114
Cristescu C., nr. 3, p. 172
Cristescu L., nr. 2, p. 70
Chira A., nr. 8, p. 494
Chialda I., nr. 12, p. 759

Debie N. H., nr. 9, p. 528
Degeratu V., nr. 10, p. 597
Demian A., nr. 12, p. 758
Demetrescu C., nr. 12, p. 757
Dimitriu Al., nr. 12. p. 745
Dumitrescu N., nr. 7, p. 434
Dumitriu E., nr. 12, p. 757
Dumitrescu M., nr. 10, p. 597
Drăguşin I., nr. 2, p. 103
Drăguşin I., nr. 12, p. 757

Enache Şt., nr. 7, p. 433
Enache Şt., nr. 7, p. 433
Esayan L., nr. 5, p. 263
Esayan L., nr. 11, p. 641

Filipescu M., nr. 11, p. 693
Firoiu C., nr. 7, p. 395
Firoiu C., nr. 12, p. 760
Florea L., nr. 8, p. 483
Florian E., nr. 6, p. 372
Frehden O., nr. 2, p. 91
Frehden O., nr. 3, p. 192
Frehden O., nr. 4, p. 256
Frehden O., nr. 5, p. 298
Frehden O., nr. 7, p. 448
Frehden O., nr. 8, p. 491
Fruchter J., nr. 3, p. 170
Fruchter J., nr. 12, p. 759

Gamentzy V., nr. 7, p. 433
Gavăt L., nr. 5, p. 275
Gavăt L., nr. 9, p. 513
Giţă G., nr. 12, p. 749
Giţă E., nr. 12, p. 749
German I., nr. 2, p. 105
Georgescu M., nr. 4, p. 198
Goldenberg N., nr. 6, p. 356
Goldenberg N., nr. 8, p. 465
Goldhaar I., nr. 12, p. 745
Goldstein J., nr. 1, p. 51
Gotthard F., nr. 3, p. 134
Glück V., nr. 9, p. 551
Grecu I., nr. 3, p. 162
Grigoriu I., nr. 5, p. 257
Grigorescu R., nr. 9, p. 523
Grou E., nr. 11, p. 682
Gruia M., nr. 1, p. 9

Haghymaş Gh., nr. 7, p. 395
Haghymaş Gh., nr. 12, p. 760
Haneş A., nr. 2, p. 113
Haneş A., nr. 12, p. 735
Herzog A., nr. 9, p. 523
Horun S., nr. 8, p. 471

Ibănescu I., nr. 10, p. 589
Iacob B., nr. 10, p. 577
Iacob B., nr. 11, p. 668
Ignatenco Gh., nr. 10, p. 597
Ilica D.D., nr. 6, p. 377
Ilisei M., nr. 4, p. 198
Ioan S., nr. 9, p. 551
Ionescu E., nr. 2, p. 70
Ionescu E., nr. 5, p. 270
Ionescu E., nr. 9, p. 517
Ionescu F., nr. 9, p. 523
Iordănescu R., nr. 5, p. 282
Isopescu Al., nr. 11, p. 661
Iurcenko, nr. 9, p. 523
Ivan L., nr. 12, p. 757

Johan Fr., nr. 8, p. 486
Jecu M., nr. 12, p. 759

Kaim N., nr. 2., p. 113
Kaim N., nr. 2, p. 114
Kaim N., nr. 3, p. 721
Kalmuţchi G., nr. 6, p. 345
Keul M., nr. 5, p. 294
Kornbaum S., nr. 3, p. 153
Kornbaum S., nr. 10, p. 584
Kraft V., nr. 10, p. 604

Lăzărescu G., nr. 2, p. 91
Lăzărescu G., nr. 8, p. 491
Löbel M., nr. 8, p. 474
Löffler A., nr. 6, p. 374
Lungurean V., nr. 7, p. 431

Macarovici C. Gh., nr. 8, p. 449
Madgearu M., nr. 1, p. 55
Maior O., nr. 10, p. 619
Man M., nr. 9, p. 545
Mangu M., nr. 3, p. 170
Mangu M., nr. 4, p. 239
Marcu Gh., nr. 10, p. 612
Marcus D., nr. 8, p. 458
Marcus D., nr. 12, p. 718
Mateescu M., nr. 9, p. 523
Mavromati V., nr. 6, p. 334
Mavromati V., nr. 7, p. 389
Mercea I., nr. 7, p. 430
Mihalka Şt., nr. 1, p. 46
Minea I., nr. 3. p. 134
Murea L., nr. 2, p. 105
Murea L., nr. 3, p. 171
Murea L., nr. 3, p. 172
Murea L., nr. 4, p. 239
Murgu N., nr. 1, p. 49
Murgu Gh., nr. 10, p. 612
Molău G., nr. 3, p. 141

Nan Fr., nr. 5, p. 304
Năşcuţiu I., nr. 3, p. 163
Năşcuţiu T., nr. 3, p. 163
Nicolescu I.V., nr. 1, p. 9
Nicolaescu V., nr. 7, p. 431
Nicolau Fl., nr. 11, p. 653
Nicu I., nr. 11, p. 648
Niculescu C., nr. 6, p. 345
Niederkorn I., nr. 11, p. 648
Nută E., nr. 9, p. 517

Olaru M., nr. 6, p. 334
Olaru M., nr. 7, p. 389
Opriş M., nr. 5, p. 279
Ovanezian A., nr. 5, p. 298
Ovcearenko F. D., nr. 6. p. 328

Paltin E., nr. 2, p. 84
Paltin E., nr. 12, p. 724
Panaitescu Gh., nr. 3, p. 172
Panaitescu M., nr. 12, p. 724
Panaitescu Th., nr. 2, p. 114
Pascalide R., nr. 4, p. 202
Pascalide R., nr. 10, p. 577
Pascalide R., nr. 11, p. 668
Paul V., nr. 10, p. 577
Paul V., nr. 11, p. 668
Pelloni V., nr. 3, p. 171
Peretz D., nr. 7, p. 401
Peteu I., nr. 1, p. 41
Petrescu N., nr. 9, p. 539
Petroianu S., nr. 11, p. 675
Pintilie S., nr. 3, p. 171
Pirtea Th. I., nr. 4, p. 234
Pitiş I., nr. 5, p. 289
Pop A., nr. 6, p. 362
Pop Gr., nr. 1, p. 16
Popa M., nr. 2, p. 113
Popper E., nr. 6, p. 372
Popescu A., nr. 9, p. 545
Popescu D., nr. 1, p. 54
Popescu F., nr. 3, p. 146
Popescu M., nr. 10, p. 601
Potop P., nr. 8, p. 458
Potop P., nr. 12, p. 705
Puşcă V., nr. 1, p. 49
Putinaru M., nr. 6, p. 374
Preda V., nr. 5, p. 270
Preda V., nr. 9, p. 545

Răducanu I., nr. 7, p. 395
Răducanu I., nr. 12, p. 760
Rădulescu M., nr. 1, p. 55
Rădulescu O., nr. 8, p. 486
Ripan R., nr. 10, p. 612
Roman L., nr. 6, p. 372

Rosenberg S., nr. 7, p. 411
Roşca H., nr. 8, p. 486
Ruckenstein E., nr. 1, p. 54
Rusu R., nr. 4, p. 198

Sanielevici H., nr. 2, p. 88
Sanielevici H., nr. 4, p. 202
Sanielevici H., nr. 7, p. 411
Sanielevici H., nr. 10, p. 577
Sanielevici H., nr. 11, p. 668
Săndulescu D., nr. 1, p. 36
Săndulescu D., nr. 2, p. 96
Săndulescu D., nr. 2, p. 113
Săndulescu D., nr. 4, p. 217
Săndulescu D., nr. 12, p. 735
Săndulescu V., nr. 11, p. 690
Săveanu Th., nr. 10, p. 589
Sauciuc Al., nr. 4, p. 238
Sauciuc J., nr. 4, p. 238
Serban E., nr. 12, p. 718
Simionescu T., nr. 6, p. 340
Simionescu T., nr. 7, p. 405
Simionovici R., nr. 3, p. 171
Sişman E., nr. 1, p. 56
Sişman E., nr. 9, p. 557
Sişman E., nr. 12, p. 758

Socolovschi R., nr. 5, p. 306
Socolovschi R., nr. 10, p. 618
Solomon-Ionescu E., nr. 7, p. 433
Suciu D., nr. 7, p. 405
Schmidt W., nr. 12, p. 758
Schorr V., nr. 9, p. 528
Schwartz L., nr. 4, p. 231
Scintee V., nr. 1, p. 56
Scintee V., nr. 3, p. 170
Scintee V., nr. 12, p. 759
Sfinţescu Cl., nr. 4, p. 224
Spiliadis A., nr. 2, p. 88
Spiliadis A., nr. 3, p. 141
Spiliadis A., nr. 7, p. 411
Stănescu G., nr. 5, p. 294
Stănescu G., nr. 6, p. 370
Sterescu M., nr. 2, p. 114
Sterescu M., nr. 3, p. 171
Sterescu M., nr. 3, p. 172
Sterghiu-Frimescu M., nr. 1, p. 36
Sterghiu-Frimescu M., nr. 2, p. 69
Stuleanu C., nr. 10, p. 577
Stuleanu C., nr. 11, p. 668

Teodorescu E., nr. 2, p. 88
Teodorescu L., nr. 4, p. 202
Teodorescu L., nr. 10, p. 577
Teodorescu L., nr. 11, p. 668
Tincu L., nr. 5, p. 275
Tincu L., nr. 9, p. 513
Tiniş L., nr. 7, p. 430
Todericiu D., nr. 1, p. 33
Todericiu D., nr. 2, p. 110
Todericiu D., nr. 7, p. 438
Tomescu E., nr. 9, p. 517
Tudose R. Z., nr. 7, p. 425
Triandaf A., nr. 6, p. 334
Triandaf A., nr. 7, p. 389

Udrescu F., nr. 7, p. 431
Ungureanu N., nr. 7, p. 405
Unterman H. W., nr. 10, p. 618

Vasilache V., nr. 5, p. 282
Vasiliev R., nr. 1, p. 55
Vasiliev R., nr. 1, p. 56
Vasiliev R., nr. 3, p. 170
Vasiliev R., nr. 4, p. 239
Vasiliev R., nr. 9, p. 557
Vasiliev R., nr. 9, p. 558
Vasiliev R., nr. 12, p. 759
Vasiliu M., nr. 10, p. 589
Vălulescu Gr., nr. 7, p. 405
Văsaru Gh., nr. 4, p. 236
Văsaru Gh., nr. 10, p. 592
Velniceriu A., nr. 1, p. 23
Velniceriu A., nr. 4, p. 193
Velniceriu A., nr. 5, p. 275
Velniceriu A., nr. 7, p. 513
Vincenţiu I., nr. 11, p. 693
Vişa I., nr. 11, p. 661
Voicu O., nr. 3, p. 146
Vlădeanu M., nr. 9, p. 523
Vlădic A., nr. 3, p. 141

Wermescher B., nr. 2, p. 105
Wermescher B., nr. 3, p. 172
Wermescher B., nr. 4, p. 239
Wermescher B., nr. 7, p. 433
Wohl A., nr. 6, p. 351

Zahiu A., nr. 7, p. 405
Zugrăvescu D., nr. 1, p. 57
Zugrăvescu P. Gh., nr. 1, p. 57
Zugrăvescu P. Gh., nr. 9, p. 553

Absorbţie (intensificarea procesului de) 7, 425–426
Acetaldehida din etilenă 8, 504
Acetat de vinil (*D*) 8, 500
Acetilenă (descompunere) 12, 729
Acid flavianic (dozare Ba cu) 3, 163–164
Acizi graşi sintetici (dist. fr.) (*D*) 5, 314
Acizi sintetici C_6–C_9 (condensare cu dietanolamină) 2, 84–88
Acid maleic (de la butene) (*D*) 4, 252
Acid peracetic (*PM*) 5, 307
Acid percloric (dozarea piramidonului cu) 3, 171
Acid sulfosalicilic (sinteze) 1, 49–50
Acid sulfuric (*PM*) 2, 112
Acid sulfuric (utiliz. piritei sărace la) 10, 597–600
Acid tetra-carboxi-butan (*D*) 5, 315
Acid tioantrendiacetic 10, 619–620
Activitate catalitică (corel. cu supr. spec. şi porozitatea) 4, 224–231
Acroleina (*D*) 4, 251
ADIBN 2, 83
Agricultură (chimizarea) 1, 20–22
Alanaţi (*D*) 1, 61
Alba (amestec de detergenţi) (*B*) 3, 180–181
Alcani (din lampant şi motorine) (*D*) 5, 314
Alchene (oxidare) (*D*) 5, 314
Alchilaluminiu (la polimerizarea butadienei) (*D*) 8, 502
Alchilbenzensulfonaţi (analitic) (*D*) 4, 252
Alcool polivinilic (sinteza) 2, 80–83; 5, 279–281
Aldehidă acetică din etilenă (*D*) 3,184
Aldrin (det. in infraroşu) 6, 370–371
Aluminiu (fabricare) (*ATE*) 5, 310–314
Aluminiu din argile (*D*) 3, 183
Aluminiu obţinere (*D*) 7, 443
Amidinomicina (antibiotic) (*D*) 8, 502
Amil-sodiu (prelucrarea polietilenei obţinute cu) 6, 356–362
Amoniac (det. fotometrică) 10, 615–617
Amonizare superfosfaţi cu amoniacaţi 5, 270–274
Amperometrică (dozarea timolului) 3, 172–173
Amperometrică (det. anestezinei) 4, 239–240
Amperometrică control medicamente 2, 105–107
ANAS (nou plastifiant) (*D*) 3, 185
Analgezic nou (*D*) 3, 185
Analize complexometrice (nomogramă pentru calcul) 4, 256
Analiza prin reflexia radiaţiilor în industrie 10, 612–614
Analiza cromatografică (derivaţi cloruraţi benzen) 2, 113
Analiza electrografică la minereuri 12, 745
Analiza termică diferenţială 12, 749
Anhidridă maleică din produse petroliere (*D*) 3, 184
Anhidridă tetrahidroftalină 5, 276
Antibiotic fungicid (*D*) 3, 185; 6, 380
Antibiotic din streptomicete 8, 502
Antihistaminici (compuşi) 3, 177
Antipirină (dozare în amestec) 12, 759
Aparate spectrale 1, 36–40
Apele de mină (dozarea Ge în) 6, 377
Argon (det. cromatografică în roci) 11, 693–696
Azodiazobutironitril (ca iniţiator) 2, 83
Azot (prepararea în stare pură) 4, 236–237
Azotat de amoniu (răcire în strat fluidizat) 7, 401–404
Azotat de amoniu (condiţionare) (*D*) 6, 378

Baritina (dozare $BaSO_4$ în) 2, 103–104
Bariu (doz. rapidă) 3, 163–164
Benuride (anticonvulsiv) (*D*) 7, 444
Benzen (separare şi purificare) (*B*) 3, 180
Beriliu (obţinerea oxidului de) (*D*) 8, 499
Bidizol (sulfonamida) (*D*) 8, 502
Binal (*D*) 8, 499
Bioxid de sulf (valorif. din gaze rezid.) 12, 705
Bioxid de titan (*D*) 4, 250
Bisulfitare (pt. det. conc. coloranţi sulf) 11, 690–692
Bor (obţinere) (*D*) 3, 182
Borhidrura de sodiu 3, 174; 7, 429
Brestan (acetat de trifenil-staniu) 1, 27
Bromhidrat de tigloidină (*D*) 7, 445
Bromura de trifluorvinil (*D*) 5, 316
Butadiena (obţinere) 1, 2–8
Butadien α-metilstirenic (cauciuc) 6, 321–327
Butil-litiu (*D*) 1, 62
Butiral polivinilic 9, 523–527
Burete de argint (la doz. Fe) 5, 298–301

Calculul coloanelor de rectificare 6, 351–355
Capacitatea de producţie în industria chimică 10, 604–609
Caprolactamă (obţ. din toluen) (*D*) 4, 252
Captan (sinteza fungicidului) 4, 193–197; 5, 275–278
Carbadin 1, 24–25
Carbid (control fabr. cu izotopi) 10, 601–603
Carbonatare (coloana de) 1, 41–45
Carbonat acid de amoniu (ca îngrăşământ) (*D*) 4, 251
Carbonat de propilenă (*D*) 6, 380
Catalizatori (studiu fizico-chimic al) 4, 217–223
Catalizatori (corelarea activităţii cu supr. sp şi porozitatea) 4, 224–231
Catalizatori solizi (criterii de alegere) 1, 9–15
Catalizatori solizi (la fabr. monomerilor pt. cauciuc sint.) 6, 345–350
Cationit polistirenic (sinteza) 12, 753
Cationii grupei III analitice (mercaptide) 6, 372–374
Cauciuc butadien-α-metilstirenic 6, 321–327
Cauciuc butadien-acrilo-nitrilic (compounduri cu) 8, 465–470
Cauciuc sintetic (catalizatori pentru monomeri) 6, 345–350
Cauciuc siliconic (*D*) 7, 445
Chimizarea agriculturii (programul P.C.U.S. pt.) 1, 20–22
Chinină (dozare) 7, 433
Chinoxalină (obţ. derivatelor de) (*B*) 4, 240
Ciclohexanona (*D*) 4, 251
Ciclopentazid 8, 475
Cinetica catalizei eterogene 4, 222–223
Cinquasia (pigmenţi) (*D*) 8, 500

Citostatică (subst. cu acţiune) 2, 114
Clor (det. în extracte de sol) 9, 553—554
Clor (microdozare) 11, 682—685
Clor prin oxidarea HCl (*D*) 6, 379
4-clor-2-aminotoluen (*B*) 6, 384
Cloropren (*D*) 1,63
Clorotiazid 8, 475
2-clor-6-triclormetilpiridină (*D*) 8, 500
Clorură de polivinil (degradare şi stabilizare) 12, 724
Clorură de polivinil (compatibilitate) 3, 153—157
Clorurarea sulfurii de carbon (la perclormetilmercaptan) 4, 194—195
Coagulare cauciuc 6, 321—327
Codeina (dozare) 1, 56
Coloane carbonatare-precipitare 1, 41—45
Coloane rectificare (calcul) 6, 351—355
Coloane de termodifuzie cu aer cald 10, 592—596
Coloranţi azoici de dispersie 7, 411—420
Coloranţi pentru fibre sintetice 7, 411—420
Coloranţi de sulf (det. conc). 11, 690—692
Coloranţi tricianvinilici (*D*) 2, 117
Coloranţi rubiniu direct rezistent L2A 4, 202—204
Combinatul de cauciuc sintetic Oneşti (butadiena) 1, 1
Combinatul de cauciuc sintetic Oneşti (α-metilstiren) 2, 65
Combinatul de cauciuc sintetic Oneşti (polimerizare şi coagulare) 6, 321
Condiţiile optime de separare în coloană de termodifuzie 10, 592—596

Consfătuiri şi conferinţe

— pregătirea tehnologică şi economică a studenţilor în facultăţile de chimie industrială 9, 555—556
— tehnologia şi chimia silicaţilor 7, 439—440
— fenomenele superficiale în procesele metalurgice 7, 439
— obţinerea şi analiza elementelor şi substanţelor de înaltă puritate 8, 495
— combaterea coroziunii în medii agresive 8, 495
— sesiunea generală a Secţiei de ştiinţe chimice a Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. 8, 496

Compounduri rigide din PCV cu cauciuc BAN 8, 465—470
Concentrate cuproase (prăjire) 6, 334—339; 7, 389—395
Coroziunea fierului (în medii oxidante alcaline) 8, 452—457
Corticosteroid contra dermatozelor (*D*) 4, 254
Corund (obţinerea cristalelor de) (*D*) 6, 379
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid 6, 362—367
Cromatografie (controlul purităţii dianului prin) 8, 486—489
Cromit de cupru (analiza) 12, 757
Cuproase (prăjirea concentratelor) 6, 334—339; 7, 389—395
Cupru (det. gravimetrică) 4, 234—235
Cupru fosforos (dozarea P în) 10, 618
Cupru rafinare (*D*) 7, 443
Cupru obţinere (*D*) 8, 473
Cupru (reactiv specific pentru) (*D*) 7, 452
Cupru (det. cu dietilditiocarbamat de sodiu) 8, 495
Cupru (cromit de, analiza) 12, 757
Curgere peliculară (numărul Re critic în) 10, 589—592

Dehidrogenarea alchilbenzenilor (catalizatori pt.) 6, 348
Dehidrogenarea izopentan (det. produşilor de) 6, 362—367
Dehidrogenarea monoolefinelor 6, 347
Dehidrogenarea parafinelor (catalizatori pt.) 6, 347
Delan (un nou fungicid) (*D*) 3, 183
Delmeson (*D*) 4, 254
Dentacryl (utilizări) 4, 245
Deşeuri nucleare (*D*) 8, 499
Desulfurare (fenol) 3, 141—145
Detergenţi (amestecul Alba de) 3, 180—181
Detergenţi (identificare cantităţi mici) (*D*) 5, 315
Detergenţi naturali (*D*) 5, 316
Determinarea puterii de spălare 5, 282—289
Deuteriu (*D*) 7, 443
Dian (sinteza) 6, 340—344
Dian (control puritate) 8, 486—489
Diatomit (valorif. zăcăminte indigene) 12, 718
Dialdehidă-amidon (*D*) 6, 380
Dibutilstaniu (*D*) 8, 500
Dician (sinteza) (*D*) 7, 443
Dietanolamina (condensare cu acizi) 2, 84—88
Dietil-amino-propiofenona (analitic) 3, 171
Dietil-amino-propiofenona (dozare polarografică) 2, 113
Dietil-amino-propiofenona (produşi intermediari la) 2, 114
Dietiltiocarbamat de sodiu (la doz. Cu) 8, 494
p,p'-difenilpropan 8, 486—489
Diglicosil-uree (*D*) 1, 62
Dihidroximorfinona (*D*) 3,185
Dihidroxinaftalina (obţinere) 2, 88—90
3,5-dihidroxi-1,2,4-triazina (derivaţi) 2, 114
Dimetiltereftalat din *p*-xilen (*B*) 6, 384
Dimetiltiocarbamatul de fier 1, 23
5,6-dimetilbenzimidazol (dozare) 1, 54
Dimetil-ditiocarbaminat de zinc (*D*) 7, 445
Dimetilsulfoxid (*D*) 7, 444
2,4-dinitro-4'-oxidifenilalamina 12, 758
Dinitro-*o*-crezol (microdeterminare în sol.) 6, 376—377
p p'-dioxidifenilpropan (sinteza) 6, 340—344
Distilare extractivă (echilibru C5 şi solvenţi) 4, 198—202
Ditizonă (det. Hg cu) (*PM*) 6, 374—375
Dyren (fungicid) 1, 32

Elana (fibre poliesterice în R.P.P.) 6, 381
Electrochimică (det. oxigenului) 8, 489—491
Electrografică (analiza, a minereurilor) 12, 745
Elementul 103 (Lawrencium) (*D*) 2, 116
Eritrol (obţinere) (*D*) 6, 380
Eter (măsuri la anhidrizarea cu sodiu) (*PM*) 2, 114
Eteri poliglicolici (sinteză şi propr.) 3, 146—152
Eteri acilpoliglicolici (sinteza de la acizi naftenici) 3, 150—152
Eterocicli (caracterul aromatic al) 7, 421—424
Etilena (oxidare la acetaldehidă) 8, 504
Etilenglicol (obţinere) (*D*) 6, 380
Etilizonicotinic (dozarea tioamidei ac.) 9, 557
Evaluare rapidă a valorii utilajelor 5, 263—269

Fagorezistente (*B*) 8, 498
Faolit (în protecţia anticorosivă) 4, 213—233
Febramine (un nou antihistaminic) (*D*) 3, 185
o-fenantrolina (dozarea Cu cu) 4, 234—235
Fenil-etil-acetil-uree (*D*) 7, 444
Fenol (din gudroane fenolice) 8, 495
Fenol desulfurare 3, 141—145
Fenolice (spume) 8, 471—473
Ferbam (fungicid) 1, 23
Feronichel (din serpentine) 3, 129—133
Fier (dozare volumetrică) 5, 298—301
Fier şi aliaje (coroziune) 8, 452—457
Fikentscher (relaţia lui) 8, 483
Fitofarmaceutice (*D*) 8, 500
Fluidizare (posibilităţi de aplicare) 11, 641—647
Fluor (obţinere electrolitică) 7, 395—400
Fluorură de vinil (*D*) 5, 316
Fosfaţi (dozare volumetrică indirectă) 5, 306
Fosfatică (rocă pentru superfosfat) 2, 70—79
Fosfatice (chimia îngrăşămintelor) 10, 610—611
Fosfor (dozarea din glicerofosfaţi) 9, 558
Fosfor (dozarea din Cu fosforos) 10, 618
Fotometrică (det. amoniacului) 10, 615—617
Ftalocianino-siloxanic (polimer) (*D*) 8, 502
Fungicid captan (sinteza) 4, 193—197
Fungicide organice 1, 23—33
Fungicide (det. eficacităţii) 5, 289—293

Galiu (det. spectrofotometrică) 9, 551—552
Galiu (analitică) (*D*) 8, 501
Gaze reziduale (valorificarea SO_2 din) 12, 705
Germaniu (dozare în apele de mină) 6, 377
Germaniu (dozare polarografică) 7, 431—432
Glicerină din celuloză (*D*) 8, 500
Glicerină sintetică (*ATE*) 10, 628—633
Glicerofosfaţi (dozarea fosforului din) 9, 558
Glucoză (cristalizare) (*D*) 8, 473
Gradul de ramificare (formulă) 2, 83

Hafniu pur (*D*) 7, 443
Hexafluorura de uraniu (*D*) 3, 183
Hidrazida ac. izonicotinic (dozare) 3, 162—163
Hidrazida ac. izonicotinic (preparare prin condensare directă) 2, 91—95
Hidrazina în iodometrie (*D*) 3, 184
Hidrocarburi C_5 (echilibru cu solvenţi de dist. extr.) 4, 198—202
Hidroclortiazid 8, 473
Hidrofugarea construcţiilor (*D*) 2, 118
Hidrogen (purificare cu Ni-Raney) 7, 430—431
HIN 2, 91—95

Ierbicide aminotriazinice 9, 545
Ierbicide selective pt. roşii (*D*) 6, 380
Indan (spectrele derivaţilor de) 5, 294—297
Indigo-carmin soluţii injectabile (*B*) 4, 240
Indolmicina (antibiotic) (*D*) 8, 502
Infraroşu (det. aldrinului) 6, 370—371
Infraroşu (deriv. indan) 5, 294—297
Insecticide (*D*) 8, 501

Invenţii

– amestec de detergenţi de tip alchil-aril-sulfonat şi alcooli secundari sulfataţi (Alba) 3, 180
– aparat şi instalaţie de evaporare, concentrare şi topire pentru leşiile de sodă caustică 1, 50
– dezuleierea leşiilor naftenice 3, 182
– fabricarea 4-clor-2-aminotoluen 6, 384
– fabricarea dimetiltereftalatului din *p*-xilen 6, 384
– fabricarea sulfoclorurii de fosfor, 4, 240
– obţinerea derivatelor de chinoxalină 4, 240
– obţinerea soluţiilor injectabile de indigo-carmin 4, 240
– obţinerea 2-vinilpiridinei 3, 181
– procedeu de extracţie a melaminei 4, 240
– purificarea urotropinei tehnice 3, 181
– separarea şi purificarea benzenului din amestecuri de hidrocarburi 3, 180

Istoria chimiei

– chimişti bucureşteni din sec. XVIII-lea 2, 110–112
– contribuţii la iconografia istoriei chimiei romîneşti 7, 438
– un mare chimist ardelean: Ioannes Fridvalski 1, 33–35

Izonicotinic (hidrazida acidului) 2, 91–95
Izopentan (det. cromatografică a produselor de hidrogenare) 6, 362–367
Izopren (sinteza) (*D*) 1, 62
Izopropilbenzen (obţinerea α-metilstirenului din) 2, 66–69
Izosorbida (*D*) 3, 184
Izotopii azotului (separare în coloana de termodifuzie) 10, 592–596
Izotopii (folosire în industrie) 6, 355
Izotopii azotului (separare în coloana de termodifuzie) 10, 592–596
Izotopii radioactivi (studii cu, la fabricarea carbidului) 10, 601–603

Îngrăşăminte azotoase (aditiv pentru) (*D*) 8, 500
Îngrăşăminte azotoase în R.P.R. (*D*) 6, 381
Îngrăşăminte complexe binare conc. 9, 545
Îngrăşăminte fosfatice (stadiu actual) 10, 610–611
Îngrăşăminte mixte cu microelemente 9, 545
Îngrăşăminte sintetice de tip nou (*D*) 6, 380

K (valoarea K la PCV) 8, 483

Lampant pentru turboreactoare (*D*) 4, 251
Latex cauciuc (obţinere) 6, 325–327
Lawrenciu (elementul 103) (*D*) 2, 116
Leşii de sodă caustică (evaporare şi topire) (*B*) 1, 50
Leşii naftenice (dezuleiere) (*B*) 3, 182
Linii spectrale (influenţa prep. minereuri) 1, 46–48
Luciferina (sinteza) (*D*) 2, 117
Luminal (dozare) 1, 56

Măcinare vibratorie (efecte la polimeri înalţi) 4, 205–216
Magneziu din dolomită (*D*) 3, 183; 8, 473
Malation (*D*) 8, 501
Mase atomice (tabelă) 2, 109
Mase atomice (schimbarea bazei de referinţă) 8, 449–451
Materiale plastice (pigmenţi organici pentru) 10, 577–583; 11, 668
Mecanochimia polimerilor înalţi 4, 205–216
Medicamente (aspecte tehnico-economice) (*ATE*) 8, 474–482
Medicamente (control prin titrare amperom) 2, 105–107
Medicamente (eficienţa cercetărilor) 8, 482
Medicamente psihoenergetice 3, 165–169
Melamina (extracţie) (*B*) 4, 240
Melamina (ob. din diciandiamidă) (*D*) 5, 315
Mercaptide cu cationi gr. III 6, 372–374
Mercur (det. cu ditizonă) 6, 374–375
Mercuran (fungicid) 1, 26–27
Mersolaţi (control M. P. la fabricare) 8, 491–493
Metilar 7, 444
Metil-ciclopentan (sep. din benzine) 3, 134–140
Metil-stiren (ob. din α-izopropilbenzen) 2, 65–69
Microelemente (îngrăşăminte mixte cu) 9, 545–551
Monazite (clorurare) (*D*) 6, 379
Monomeri pentru cauciuc sintetic 6, 345–350
Murgulescu I. G. (aniversarea 60 ani) 1
Myo-Relaxin (dozare) 7, 433

Naftalina (rafinare) (*D*) 6, 380
Naftenice (dezuleierea leşiilor) (*B*) 3, 182
Neniţescu C. D. (aniversare a 60 ani) 7
Nessler (reactiv la det. fotometrică NH_3) 10, 615–617
Nichel (din serpentine) 3, 129–133
Ni-Raney (la purificarea H_2) 7, 430–431
Nistatina (identificare cu $TiCl_4$) 10, 618
Nitrilul acrilic (aspecte tehnico-economice) 4, 246–250
Nitril-siliconici (compuşi) (*D*) 2, 117
Nitrit de sodiu (dozare) 1, 55–56
Nitrocalcar (det. umidităţii) (*D*) 6, 380

Nomograme

– calculul analizei volumetrice indirecte a amestecului alc. etilic şi metilic 3, 192
– calculul analizelor complexometrice 4, 256
– stabilirea numărului minim al talerelor pentru un reflux maxim la amestecuri binare ideale 5, 320
– calculul analizei gravimetrice a Hg şi Ag 7, 447

Novalgina (dozare în amestec) 12, 759
N-serve (*D*) 8, 500
Nylon-7 (*D*) 1, 63
Oneşti – Combinatul de la, 2, 64–69
Organostanici (compuşi) 8, 500
Oxamidă (îngrăşământ) (*D*) 8, 500
Oxid de beriliu (*D*) 8, 499
Oxid de etilenă (condensarea răşinilor cu) 3, 146–150
Oxid de etilenă (condensarea cu acizi naftenici) 3, 150–152
Oxigen (det. electrochimică) 8, 489–491
Oxigen (det. în Zn, Cl şi Mg) (*D*) 8, 501
Oxizi de tipul V_xO_x. MO_y (proprietăţi catalitice) 1, 16–19

PCMM (v. perclormetilmercaptan) 1, 30–32; 4, 193–197
PEAS 6, 356
Penicilină sintetică (*D*) 4, 253
Penicilină, progrese recente 7, 426–429
Pentaclorfenolaţi 5, 290–293
Perclormetilmercaptan 1, 30–32; 4, 193–197
PETA 6, 356
Pigmenţi azoici pentru materiale plastice 10, 577; 11, 668
Pigmenţi organici Cinguasia (*D*) 8, 500
Piramidon (dozare în dioxan) 3, 171
Piramidon (dozare în amestec) 12, 759
Pirite sărace cu 30% S (la fabricarea H_2SO_4) 10, 597–600
Piroforici (compuşi organometalici) 3, 174–176
Piroliză (procedee moderne) 9, 527–528
Pînze tip pentru det. puterii de spălare 5, 282–289
Plastifianţi noi 2, 84–88
Plastifianţi pentru PCV 10, 584–588
Plastifiere (mecanism de) 2, 86–88
Plutoniu (*D*) 2, 116; 4, 250
Polarografie (doz. Ge) 7, 431–432
Poliarilaţii (*D*) 8, 502
Polibenzimidazolici (compuşi) (*D*) 7, 445
Polibutena ca insecticid (*D*) 8, 501
Policarbonaţi (obţinere prin policond. interfacială) 7, 405
Policondensare interfacială 7, 405–411
Polietilentereftalat (uscarea granulelor) 11, 675–678
Polietilena reticulată (*D*) 8, 502
Polietilena cu amil-sodiu (prelucrare) 6, 356–362
Polifenilensulfide liniare (*D*) 2, 117
Polifenoli polimetilenici (*D*) 4, 252
Polimer ftalocianino-siloxanic (*D*) 8, 502
Polimeri (măsurători viscozimetrice) 8, 483–485
Polimerizarea butadienei (*D*) 8, 502
Poliolefine (det. gr. moleculare) 8, 484
Poliolefine (reticulare) (*D*) 8, 502
Polioxietilare 3, 147–149
Polioxietilare acizi naftenici 3, 151–152
Polistirenic (cationit) 12, 753
Politetrafluoretilena (*PM*) 8, 497–498
Polivinilic (butiral) 9, 523–527
Polivinil (stabilizarea clorurii) 12, 724
Polivinilalcool (sinteza) 2, 80–83; 5, 279–281
Porozitatea (corelarea act. cat. cu) 4, 224–231
Prăjirea concentratelor cuproase 6, 334–339; 7, 389–395
Procainamida (doz. clorhidratului) 4, 239
Productivitatea coloanelor la uzinele de sodă 1, 41–45
Progesterona (dozare) 3, 171
Proiectare (legătura cu şcoala) 9, 539–544
Pronestil 4, 239
Protecţia anticorosivă (faolitul în) 4, 231–233

Protecţia muncii

– aparate şi dispozitive de dozare rapidă a gazelor, vaporilor şi aerosolilor toxici 7, 435
– combaterea efectului nociv al gazelor, vaporilor şi aerosolilor toxici, 7, 435–436
– condiţii de manipulare a acidului percloracetic 5, 307
– determinarea colorimetrică a mercurului cu ditizonă 6, 374–375
– indicaţii pentru manipularea compuşilor organometalici piroforici 3, 174–176
– instalaţie pentru protecţia individuală prin măşti cu aducţie de aer 7, 436–437
– măsuri la anhidrizarea eterului cu sodiu 2, 114
– măsuri la manipularea borhidrurii de sodiu 1, 174

– măsuri de protecţie la prelucrarea politetrafluoretilenei 8, 497–498
– măsuri privind manipularea Ti şi compuşilor săi 8, 497
– pericolul electric, statice la manipularea acidului sulfuric 2, 112
– prevenirea şi combaterea dermatozelor 7, 434–435
– precauţii la depozitarea şi manipularea acidului acrilic 7, 437
– realizări şi probleme de perspectivă ale lab. de chimie al Inst. de cercetări pentru protecţia muncii al C.C.S. 7, 434–437

Protecţia plantelor în R.P.R. (direcţii de dezvoltare) 1, 23–33
Proteine (codul genetic care dirijează sinteza) 11, 679–681
Puterea de spălare (det.) 5, 282–289

Răcirea NH_4NO_3 granulat în strat fluidizat 7, 401–404
Răşini siliconice 5, 301–303
Răşini ureo-formaldehidice 5, 304–306
Re (numărul Re critic în curgerea peliculară) 10, 589–592
Reglarea autom. complexă (la uzine sodice) 5, 257–262
Reflexia radiaţiilor (ca metodă de analiză) 10, 612–614
Reniu (analitică) (*D*) 8, 501
Rocă fosfatică din Vietnam (superfosfat din) 2, 70–79
Rovinil (plastifiere) 2, 85–88
Rubiniu direct rezistent L2A 4, 202–204

Schimbători de ioni (metode de analiză) 3, 158–161
Schimbători de ioni lichizi (*D*) 7, 445
Scuroform (dozare titrimetrică) 4, 239
Sedimentarea suspensiilor dense 2, 107–108
Semiconductori organici 6, 367–370
Serpentine (extragerea nichelului din) 3, 129–133
Sevin (insecticid) (*D*) 8, 501
Silicaţi (tehnologia şi chimia) (*C*) 7, 439–440
Siliciu pur din triclorsilan 11, 653–660
Siliciu (purificarea SiJ_4) 11, 648–652
Siliconi cu grupe nitrilice (*D*) 7, 445
Silicocloroformul (reacţii) 5, 302
Siliconice (progrese ale răşinilor) 5, 301–303
Sinteza ierbicidelor de la sim-triazine 9, 513–519
Sodă calcinată (reglarea automată la) 5, 257–262
Sodă calcinată (productivitatea coloanelor) 1, 41–45
Sodă caustică (aparat de evaporare şi topire) (*B*) 1, 50
Solvenţi de distilare extractivă 4, 198–202
Spectrele de absorbţie în infraroşu (derivaţi indan) 5, 294–297
Spectrele de absorbţie în infraroşu (det. aldrin) 6, 370–371
Spectroscopie chimică aplicată (surse de excitare) 2, 96–102
Spectroscopie chimică aplicată (aparate spectrale) 1, 36–40
Spectroscopie chimică aplicată (linii spectrale) 1, 46–48
Spectrometrie de masă 12, 735
Spume fenolice 8, 471–473
Stanici (derivaţi organo-) (*D*) 8, 500; 12, 724
Steroizi antiinflamatorii (*D*) 7, 444
Streptolina (*D*) 8, 502
Streptotricina (*D*) 8, 502
Structura catalizatorilor 4, 217–223
Sulfacetamida (dozarea nitritometrică) 4, 239
Sulfonamida cu efect prelungit (*D*) 8, 502
Sulfametazina (dozare nitritometrică) 4, 239
8-sulfamido-chinolinele ca reactivi (*D*) 8, 501
2-sulfanilamido-5-metoxipirimidina (*D*) 3, 184
Sulfat de aluminiu (det. rapidă) 4, 238
Sulfat de bariu (doz. în baritine) 2, 103–104
Sulfat de fier (valorificare) (*D*) 6, 379
Sulfoclorură de fosfor (fabricare) (*B*) 4, 240
Sulfosalicilic (sinteza acidului) 1, 49–50
Sulfură de carbon (obţinere) (*D*) 6, 380
Superfosfat concentrat din rocă din R. D. Vietnam 2, 70–79
Synalar (*D*) 7, 444–445
Synadrin (*D*) 7, 445

Ştiri din întreprinderi

– Combinatul de cauciuc sintetic — Oneşti 6, 321–327
– Combinatul chimic — Borzeşti 4, 242
– Combinatul chimic — Făgăraş 2, 121
– Combinatul chimic « Karl Marx» — Tîrnăveni 2, 121; 4, 241
– Fabrica chimică — Orăştie 2, 121
– Fabrica de mase plastice « Bucureşti» 2, 121; 4, 242
– Uzinele chimice — Turda 2, 121
– Uzinele chimico-metalurgice — Baia-Mare 4, 242
– Uzinele de produse sodice — Ocna-Mureş 2, 121; 4, 242
– Uzinele de îngrăşăminte chimice « Petru Poni» 2, 121; 4, 242
– Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric — Năvodari 2, 121

Tabela maselor atomice 2, 109
Taliu (anal.) (*D*) 8, 501
Tenuat (produse intermediare la sinteza) 2, 114
Tenuat (dozare polarografică) 2, 113
Tenuat (studiu analitic) 3, 171
Tensioactivi compuşi (*D*) 7, 444
Testosteron (doz. propionatului de) 3, 171
Testosteron (doz. fenilpropionatului de) 3, 172
Tetraborura de siliciu (*D*) 6, 378
Tetraciclina (solvenţi de purificare) 4, 238–239
Tetraciclina (derivaţi de) 4, 253
Tetraclorura de titan (identif. nistatinei cu) 10, 618
Tetrahidroftalimida 5, 276
Tetraiodura de siliciu (purif.) 11, 648–652
Tetrametildiuramdisulfura 1, 23–24
THFI (v. tetrahidroftalimida) 5, 276
Thiabutazid 8, 475
Tigloidina (bromhidrat) (*D*) 7, 445
Tiglyssin-antispasmatic (*D*) 7, 445
Timo (dozare amperometrică) 3, 172–173
Tiomida ac. etil-izonicotinic (dozare) 9, 557
Tiocianaţi metalici (ai hidrazidei ac. izonicotinic) 3, 162–163
Tiosulfat de sodiu (de uz foto) 1, 51
Tiuran 1, 23–24
Titan şi compuşii (*PM*) 8, 497
Toriu (aliaj cu aluminiu) 2, 116; 4, 250
Transfer de masă (în regim nestaţionar) 1, 54–55
Triazine polifuncţionale (*D*) 1, 64
Triazine-sim în sinteza unor ierbicide 9, 513–516
Tricianvinilici (coloranţi) (*D*) 2, 116
Tricloretan (dizolvant) (*D*) 5, 315
Triclorsilan (la prep. Si pur) 11, 653–660
Tripanocid profilactic (*D*) 7, 444

Ucraina (dezvoltarea chimiei în) 6, 328–333
Ultrapen (*D*) 7, 444
Ultrasunet (în metalurgie) (*D*) 3, 183
Uraniu (extracţie cu dizolvanţi) (*D*) 2, 115
Uraniu (hexafluorura) (*D*) 3, 183
Ureoformaldehidice răşini 5, 304–306
Urotropina (purificare) (*B*) 3, 181
Utilaje (evaluare rapidă) 5, 263–269

Valoarea K la polimeri 8, 483
Veronal (dozare) 3, 171
Vietnam (superfosfat din rocă fosfatică de) 2, 70–79
2-vinilpiridina (obţinere) (*B*) 3, 181
Viscozimetrie la polimeri în soluţie 8, 483–485
Vîrsta rocilor (det. prin doz. argonului) 11, 693–696

Wacker – procedeul (*ATE*) 8, 504

Xilen – izomerizare (*D*) 4, 252
p-xilen (fabricarea dimetiltereftalat din) (*B*) 6, 384

Zaharinat de argint (*D*) 5, 315
Zinc (dozare) 3, 162–163
Zinc monovalent (*D*) 1, 61
Zineb (etilenbisditiocarbamat de zinc) 1, 24–25
Zirconiu (extracţie) (*D*) 7, 443

Obs. *B* = brevet de invenţie
D = documentare
C = conferinţă, consfătuire
PM = protecţia muncii
ATE = aspecte tehnico-economice

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

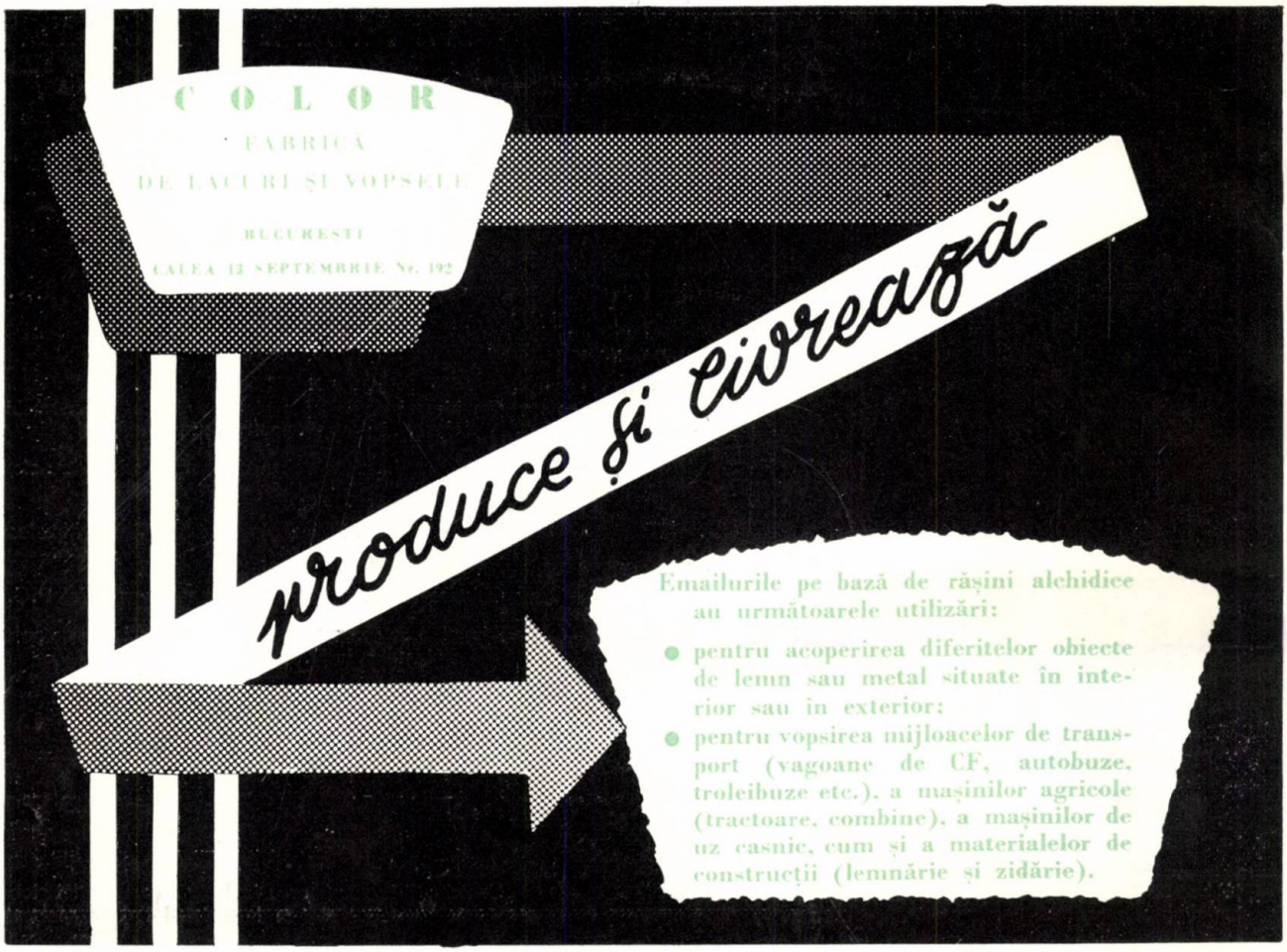
Cuprins

* * *	1—8	Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti. Instalaţia pentru obţinerea butadienei
I. V. NICOLESCU şi M. GRUIA	9—15	Consideraţii asupra elaborării unor criterii pentru alegerea catalizatorilor solizi
GR. POP	16—19	Proprietăţile catalitice ale amestecurilor echimoleculare de oxizi de tipul $V_2O_x \cdot MO_y$
S. BENARI	20—22	Chimizarea agriculturii în lumina Programului P.C.U.S.
A. VELNICERIU	23—33	Direcţiile de dezvoltare a mijloacelor chimice de protecţie a plantelor în R.P.R.
D. TODERICIU	33—35	Un mare chimist ardelean — Ioannes Fridvalski
M. STERGHIU-FRIMESCU şi D. SĂNDULESCU	36—40	Spectroscopie chimică aplicată
I. PETEU	41—45	Mărirea productivităţii coloanelor de carbonatare-precipitare la uzinele de sodă
LABORATOR		
ST. MIHÁLKA	46—48	Contribuţii la suprimarea influenţei compoziţiei globale a minereurilor asupra intensităţii liniilor spectrale
V. PUŞCĂ, C. COCIAŞU şi N. MURGU	49—50	Contribuţii la sinteza acidului sulfosalicilic
RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER		
J. GOLDSTEIN	51	Obţinerea tiosulfatului de sodiu de uz fotografic din deşeurile sulfitice de la fabricarea fenolului
CRONICĂ		
	52—53	
SCURTE COMUNICĂRI		
H. BERAL, D. POPESCU şi T. CONSTANTINESCU	54	Contribuţii la dozarea 5,6-dimetilbenzimidazolului
E. RUCKENSTEIN	54—55	O metodă aproximativă pentru soluţionarea unor probleme de transfer de masă în regim nestaţionar
R. VASILIEV, M. MADGEARU, M. RĂDULESCU şi GR. ANASTASESCU	55—56	Dozarea gaz-gravimetrică a nitritului de sodiu din unele amestecuri medicamentoase
R. VASILIEV, V. SCÎNTEE şi E. ŞIŞMAN	56	Dozarea în mediu neapos a codeinei şi luminalului din produsul « Codenal »
P. GH. ZUGRĂVESCU şi D. ZUGRĂVESCU	57	Aplicarea metodei conductometrice pentru determinarea conţinutului total de săruri în extracte de sol
RECENZII		
	57—60	
DOCUMENTARE		
	61—64	

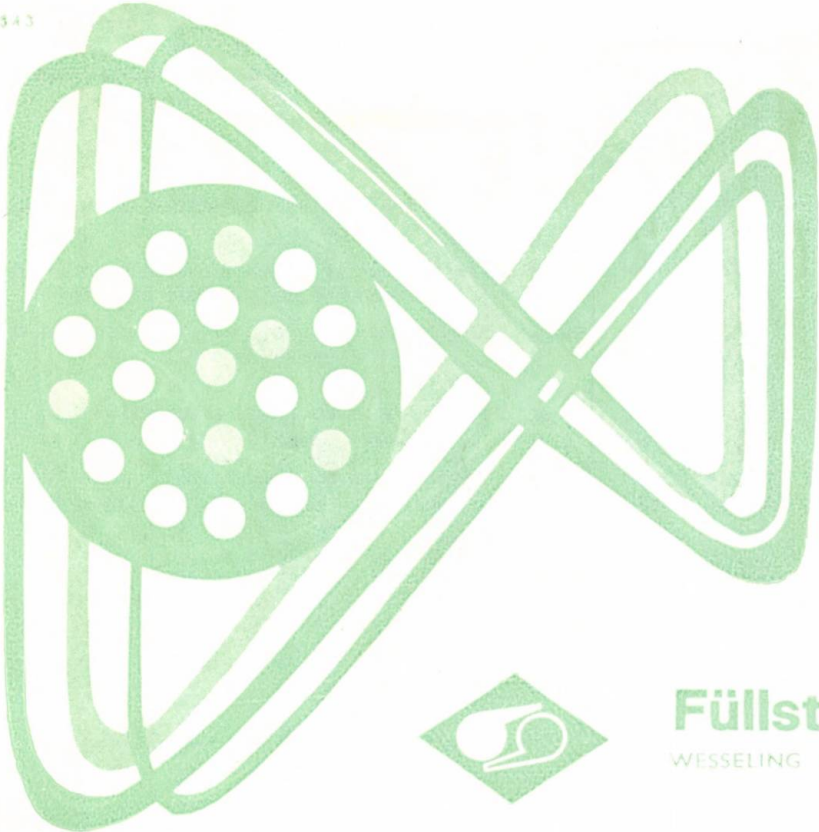
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti.



343



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 DUROSIL CALSIL
AKTIVATOR R AS7 TEG

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN-WESTDEUTSCHLAND

СОДЕРЖАНИЕ

***, Комбинат синтетического каучука и петрохимических веществ в Онешть. Установка получения бутадиена 1
И. В. Николеску, М. Груя, К вопросу разработки критериев выбора твердых катализаторов. . 9
Гр. Поп, Каталитические свойства эквимолекулярных смесей окислов типа $V_2O_x \cdot MO_y$ 16
С. Бенари, Химизация сельского хозяйства в свете Программы КПСС. 20
А. Вельничеру, Пути развития химических средств защиты растений в РНР (II) 23
Д. Тодеричу, Выдающийся трансильванский химик — Иоаннес Фридольский 33
М. Иримеску-Стерчу, Д. Сэндулеску, Прикладная химическая спектроскопия 36
И. Петеу, Повышение производительности карбонатационно-осадительных колонн на содовых заводах 41

ЛАБОРАТОРИЯ

Ст. Михалка, Об устранении влияния валового состава руд на интенсивность спектральных линий 46
В. Пушка, К. А. Кочашу, Н. Мургу, О синтезе сульфосалициловой кислоты 49

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

И. Гольдштейн, Получение тиосульфата натрия для фотографических целей (II) 51

ХРОНИКА 52

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Х. Берал, Д. Попеску, Т. Константинеску, К вопросу определения 5,6-диметилбензимидазола 54
Е. Рукенштейн, Приближенный метод разрешения некоторых вопросов массопередачи в нестационарном режиме 54
Р. Васильев, М. Маджару, М. Рэдулеску, Гр. Анастатеску, Весовое определение нитрита натрия в некоторых лекарственных смесях 55
Р. Васильев, В. Скынтее, Е. Шишман, Определение кодеина и люминала из препарата «коденал» в безводной среде 56
П. Г. Зугрэвеску, Д. Зугрэвеску, Примененье кондуктометрического метода для определения общего содержания солей в почвенных вытяжках 57

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 57
ДОКУМЕНТАЦИЯ 61

И. В. Николеску, М. Груя: **К вопросу разработки критериев выбора твердых катализаторов.**

В материале, изложенном в статье, намечается систематизация наиболее важных теоретических и экспериментальных данных с целью разработки критериев для выбора твердых и специфичных катализаторов для некоторых химических процессов. В основном работа относится к корреляции физических и химических факторов с избирательностью и активностью катализаторов.

Rev. Chim. 13, 1, p. 9
Д.К. 66.097.3:542.971

Гр. Поп: **Каталитические свойства эквимолекулярных смесей окислов типа $V_2O_x \cdot MO_y$.**

Авторы уточняют класс катализаторов с заметной поливалентностью, которые используются в принципиально различных реакциях, как: окисление, дегидрирование, дегидратация, и которые оказались в большинстве случаев более активными, чем специфичные катализаторы для каждой реакции в частности. Применение в промышленности этих катализаторов определит новое направление в развитии нефтехимической промышленности нашей страны.

Rev. Chim. 13, 1, p. 16
Д.К. 66.094.173:66.094.373:66.093.673:665.5.051

И. Петеу: **Повышение производительности карбонатационно-осадительных колонн на содовых заводах.**

В работе указывается, что производительность карбонатационно-осадительных колонн содовых заводов можно увеличить путем рациональной эксплуатации существующего оборудования и приспосабливания установок к новым условиям. Созданные условия и эффекты будут отражаться в снижении себестоимости и увеличении продукции соды.

Rev. Chim. 13, 1, p. 41
Д.К. 661.321.33

Ст. Михалка: **Об устранении влияния валового состава руды на интенсивность спектральных линий.**

В статье показывается, что тарельчатый вращающийся электрод исключает влияние валового состава руд на интенсивность спектральных линий. Практическое значение этого эффекта состоит в возможности использования одной серии эталонов и единой общей рабочей диаграммы для анализа руд с разным составом.

Rev. Chim. 13, 1, p. 46
Д. К. 622.34:545.828

INHALTSVERZEICHNIS

***, Das Kombinat für synthetischen Kautschuk und petrochemische Erzeugnisse in Oneşti. Die Anlage für die Gewinnung des Butadiens 1

I. V. Nicolescu, M. Gruia, Betrachtungen über die Ausarbeitung einiger Kriterien für die Auswahl der festen Katalysatoren 9

Gr. Pop, Die katalytischen Eigenschaften der äquimolekularen Oxydgemische vom Typ $V_2O_x \cdot MO_y$ 16

S. Benari, Die Chemisierung der Landwirtschaft im Lichte des Programms der K.P.d.U.S. 20

A. Velniceriu, Die Entwicklungsrichtungen der chemischen Pflanzenschutzmittel in der R.V.R. (II) 23

D. Todericiu, Ein grosser siebenbürger Chemiker — Ioannes Fridvalski 33

M. Frimescu-Sterghiu, D. Săndulescu, Angewandte chemische Spektroskopie 36

I. Peteu, Die Produktionssteigerung der Carbonisierungs- und Fällungskolonnen in den Sodawerken 41

LABORATORIUM

ST. Mihálka, Beiträge zur Beseitigung des Einflusses der Gesamtzusammensetzung der Erze auf die Intensität der Spektrallinien 46

V. Puşcă, C. A. Cociaşu, N. Murgu, Beiträge zur Synthese der Sulfosalicylsäure 49

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

J. Goldstein, Die Gewinnung des Natriumthiosulfats für photografische Zwecke. (II) 51

CHRONIK 52

KURZREFERATE

H. Beral, D. Popescu, T. Constantinescu, Beiträge zur Bestimmung des 5,6-Dimethylbenzimidazols 54

E. Ruckenstein, Eine approximative Methode zur Lösung einiger Probleme der Massenübertragung in nichtstationärem Regim 54

R. Vasiliev, M. Madgearu, M. Rădulescu, Gr. Anastasescu, Die gravimetrische Bestimmung des Natriumnitrits in einigen Arzneimittelgemischen 55

R. Vasiliev, V. Scîntee, E. Şişman, Die Bestimmung des Kodeins und Luminals im Präparat „Codenal" in wasserfreiem Medium 56

P. Gh. Zugrăvescu, D. Zugrăvescu, Die Anwendung der konduktometrischen Methode zur Bestimmung des totalen Salzgehalts in Erdextrakten 57

BUCHBESPRECHUNGEN 57

DOKUMENTIERUNG 61

I. V. Nicolescu, M. Gruia: **Betrachtungen über die Ausarbeitung einiger Kriterien für die Auswahl der festen Katalysatoren.**

Das im Aufsatz dargelegte Material verfolgt die Systematisierung der wichtigsten theoretischen und experimentellen Angaben zwecks Ausarbeitung einiger Kriterien für die Auswahl der festen und spezifischen Katalysatoren gewisser chemischer Prozesse. Der Aufsatz bezieht sich vor allem auf das Verhältnis zwischen den physikalischen und chemischen Faktoren und der Selektivität und Aktivität der Katalysatoren.

Rev. Chem. 13, 1, p. 9
D.K. 66.097.3:542.971

Gr. Pop: **Die katalytischen Eigenschaften der äquimolekularen Oxydgemische vom Typ $V_2O_x \cdot MO_y$.**

Der Verfasser behandelt in seiner Arbeit eine Klasse von Katalysatoren mit einer bemerkenswerten Polyvalenz, die in prinzipiell verschiedenen Reaktionen verwendet werden können wie z.B.: Oxydation, Dehydrierung und Dehydrogenierung und die in den meisten Fällen eine bessere Aktivität aufweisen, als die spezifischen Kontakte, die jeder einzelnen Reaktion eigen sind. Die industrielle Anwendung dieser Katalysatoren wird eine neue Richtlinie in der Entwicklung der petrochemischen Industrie unseres Landes veranlassen.

Rev. Chem. 13, 1, p. 16
D.K. 66.094.173: 66.094.373: 66.093.673: 665.5.051

I. Peteu: **Die Produktionssteigerung der Carbonisierungs- und Fällungskolonnen in den Sodawerken.**

Aus dem vorliegenden Aufsatz geht hervor, dass die Produktivität der Carbonisierungs- und Fällungskolonnen in den Sodawerken durch einen rationellen Betrieb der bestehenden Anlagen und durch Anpassung der Anlage an die neue Lage vergrössert werden kann. Die geschaffenen Bedingungen und die Ergebnisse werden durch die Herabsetzung des Selbstkostenpreises und der Steigerung der verfügbaren Sodamenge zum Ausdruck gebracht.

Rev. Chem. 13, 1, p. 41
D.K. 661.321.33

St. Mihálka: **Beiträge zur Beseitigung des Einflusses der Gesamtzusammensetzung der Erze auf die Intensität der Spektrallinien.**

Im Aufsatz wird darauf hingewiesen, dass die vom Verfasser benützte drehbare Tellerelektrode den Einfluss der Gesamtzusammensetzung der Erze auf die Intensität der Spektrallinien beseitigt. Die praktische Bedeutung dieser Wirkung besteht in der Möglichkeit der Verwendung einer einzigen Serie von Eichungsmitteln und eines einheitlichen Arbeitsdiagramms für die Analyse der Erze mit verschiedenartiger Zusammensetzung.

Rev. Chem. 13, 1, p. 46
D.K. 622.34: 545.828.

SOMMAIRE

***, Le Combinat de caoutchouc synthétique et de produits pétroléo-chimiques Onești. L'installation d'obtention de la butadiène 1

I. V. Nicolescu, M. Gruia, Considérations sur l'élaboration des critériums pour le choix des catalyseurs solides 9

Gr. Pop, Les propriétés catalytiques des mélanges équimoléculaires d'oxydes du type $V_2O_x \cdot MO_y$ 16

S. Benari, La chimisation de l'agriculture dans la lumière du Programme du P.C.U.S. 20

A. Velniceriu, Direction de développement des moyens chimiques de protection des plantes dans la République Populaire Roumaine (II) 23

D. Todericiu, Un grand chimiste de Transilvanie — Ioannes Fridvalski 33

M. Sterghiu-Frimescu, D. Săndulescu, Spectroscopie chimique appliquée 36

I. Peteu, Augmentation de la productivité des colonnes de carbonatation—précipitation dans les usines de soude 41

LABORATOIRE

St. Mihálka, Contributions à la suppression de l'influence qu'exerce la composition globale des minerais sur l'intensité des raies spectrales 46

V. Puşcă, C. A. Cociaşu, N. Murgu, Contributions à la synthèse de l'acide sulfosalicylique 49

GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

J. Goldstein, Comment on obtient le thiosulfate de sodium photographique (II) 51

CHRONIQUE 52

BRÈVES COMMUNICATIONS

H. Beral, D. Popescu, C. Constantinescu, Contribution au dosage du 5,6-diméthylebenzimidazol .. 54

E. Ruckenstein, Méthode approximative pour la solution de certains problèmes de transfert de masse en régime non-stationnaire 54

R. Vasiliev, M. Madgearu, M. Rădulescu, Gr. Anastasescu, Dosage gravimétrique du nitrite de sodium dans certains mélanges médicamenteux 55

R. Vasiliev, V. Scîntee, E. Şişman, Dosage en milieu non-aqueux de la codéine et du luminal (phényléthylmalonylurée) dans le produit « Codenal » 56

P. Gh. Zugrăvescu, D. Zugrăvescu, L'application de la méthode conductométrique pour la détermination du contenu total des sels dans les extractes du sol 57

COMPTES-RENDUS 57

DOCUMENTATION 61

I. V. Nioclescu, M. Gruia: **Considerations sur l'élaboration des criteriums pour le choix des catalyseurs solides.**

Cette étude veut systématiser les données théoriques et expérimentales les plus importantes, comme base pour l'élaboration ultérieure des critériums présidant au choix des catalyseurs solides spécifiques pour certains processus chimiques. L'article traite particulièrement de la détermination des rapports existant entre les facteurs physiques et chimiques, la sélectivité et l'activité des catalyseurs respectifs.

Rev. Chim. 13, 1, p. 9
C.D. 66.097.3 : 542.971

I. Peteu: **Augmentation de la productivité des colonnes de carbonatation — precipitation dans les usines de soude.**

L'article fait voir que la productivité des colonnes de carbonatation—précipitation des usines de soude est susceptible d'une augmentation par l'exploitation judicieuse de l'appareillage existant et en adaptant l'équipement à la nouvelle situation. Les conditions ainsi crées et les effets qui en découlent seront illustrés par la réduction du prix de revient et par l'augmentation du rendement en soude.

Rev. Chim. 13, 1, p. 41
C.D. 661.321.33

Gr. Pop: **Les propriétés catalytiques des mélanges equimoléculaires d'oxydes du type $V_2O_x \cdot MO_y$.**

L'auteur précise dans son travail une classe de catalyseurs à polyvalence tout-à-fait remarquable, utilisables dans des réactions essentiellement différentes, telles: oxydations, déhydrogénations et déshydratations qui, dans la plupart des cas, ont témoigné d'une activité supérieure aux contacts spécifiques pour chaque réaction individuelle. L'application industrielle de ces catalyseurs déterminera une nouvelle orientation dans le développement de l'industrie pétroléo-chimique roumaine.

Rev. Chim. 13, 1, p. 16
C.D. 66.094.173 : 66.094.373 : 66.093.673 : 665.5.051

St. Mihálka: **Contributions à la suppression de l'influence qu'exerce la composition globale des minerais sur l'intensité des raies spectrales.**

Dans cet article on montre que l'électrode rotatif à plateau utilisé par l'auteur supprime l'influence de la composition globale des minerais sur l'intensité des raies spectrales. L'importance pratique de cet effet consiste dans la possibilité d'utiliser une seule série d'étalons et un diagramme d'opération commun pour l'analyse des minerais à composition générale différente.

Rev. Chim. 13, 1, p. 46
C.D. 622.34 : 545.828.

CONTENTS

***, The aggregate works for synthetic rubber and petrochemical products at Onești. The butadiene installation 1
I. V. Nicolescu, M. Gruia, Considerations on the elaboration of some criteria for choosing solid catalysts 9
Gr. Pop, The catalytic properties of equimolecular oxide mixtures of the $V_2O_x \cdot MO_y$ 16
S. Benari The chemization of agriculture in the light of the program of the Communist Party of the Soviet Union 20
A. Velniceriu, Development trends of pesticides in the R.P.R. (II) 23
D. Todericiu, A great Transilvanian chemist — Ioannes Fridvalski 33
M. Frimescu-Sterghiu, D. Sândulescu, Applied chemical spectroscopy 36
I. Peteu, Increasing the productivity of carbonatation — precipitation columns in soda works 47

LABORATORY

St. Mihálka, Contributions to the problem of suppressing the influence of the global composition of ores on the intensity of spectral lines 46
V. Puşcă, C. A. Cociaşu, N. Murgu, A contribution to the synthesis of the sulfosalicylic acid 49

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

J. Goldstein, The obtention of sodium thiosulphate for photographic uses (II) 51

CHRONICLE 52

BRIEF REPORTS

H. Beral, D. Popescu, T. Constantinescu, Contributions to the determination of 5,6-dimethylbenzimidazol 54
E. Ruckenstein, An approximative method for solving some mass transfer problems in non stationary regime 54
R. Vasiliev, M. Madgearu, M. Rădulescu, Gr. Anastasescu, The gravimetric determination of sodium nitrite in some medicinal mixtures 55
R. Vasiliev, V. Scîntee, E. Şişman, The determination of codein and luminal in the «Codenal» product in non-aqueous medium 56
P. Gh. Zugrăvescu, D. Zugrăvescu, The application of the conductometric method for the determination of the total salt content in soil extracts 57

BOOK-REVIEWS 57

DOCUMENTATION 61

I. V. Nicolescu, M. Gruia: **Considerations on the elaboration of some criteria for choosing solid catalysts.**

The paper purposes a systhematization of the most important theoretical and experimental data concerning the elaboration of several criteria for choosing the solid catalysts, which are specific to certain chemical processes. This material particularly concerns the correlation of physical and chemical factors to the selectivity and activity of the catalysts.

Rev. Chim. 13, 1, p. 9
D.C. 66.097.3 : 542.971

Gr. Pop: **The catalytic properties of equimolecular oxide mixtures of the $V_2O_x \cdot MO_y$ type.**

The author discusses a class of catalysts showing a remarkable polyvalence, utilizable in essentially different reactions, like: oxydations, dehydrogenations and dehydratations. These catalysts have shown a better activity than the specific ones to each reaction. The industrial application of these catalysts will determine a new orientation in the development of the petrochemical industry in our country.

Rev. Chim. 13, 1, p. 16
D.C. 66.094.173 : 66.094.373 : 66.093.673 : 665.5.051.

I. Peteu: **Increassing the productivity of carbonatation—precipitation columns in soda works.**

It is shown that the productivity of the carbonatation — precipitation columns of soda works can be increased by an adequate exploitation of the existing equipment and by adapting the installations to the new situation. The new working conditions are expected to be reflected in cost reduction and increase of the available soda amounts.

Rev. Chim. 13, 1, p. 41
D.C. 661.321.33.

St. Mihálka: **Contributions to the problem of suppressing the influence of the global composition of ores on the intensity of spectral lines.**

The rotating plate electrode used by the author is shown to suppress the influence of the global composition of ores on the intensity of spectral lines. The practical importance of this effect consists in the possibility of using a single seria of standards and of a common working diagram to analyse the ores of different general composition.

Rev. Chim. 13, 1, p. 46
D.C. 622. 34 : 545.828.

Academician profesor I. G. MURGULESCU

(Cu ocazia aniversării a 60 de ani)

În regimul nostru democrat-popular — care a creat condiții deosebite pentru dezvoltarea științei, culturii și artei — a devenit tradițional ca personalități de seamă ale vieții noastre politice, culturale, științifice sau artistice să fie sărbătorite cu ocazia împlinirii unui număr de ani de viață și activitate, ca o dovadă de apreciere și prețuire.

Tov. I. G. Murgulescu, membru în Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Romîn, ministru al Învățămîntului și Culturii, doctor în științe chimice, membru al Academiei R.P.R., profesor de chimie fizică la Universitatea « C. I. Parhon » din București — figură proeminentă a științei și culturii noastre — este un militant activ și devotat pentru traducerea în viață a hotărîrilor P.M.R. și Guvernului privind învățămîntul, cultura și știința.

Născut în comuna Cornu, din Regiunea Oltenia, la 27 ianuarie 1902, el a absolvit școala elementară din această comună și apoi liceul, la Craiova. Înscris la Facultatea de științe din Cluj, secția chimie, își ia licența în 1928.

Cu toate greutățile — proprii regimului burghezo-moșieresc —, pe care trebuiau să le învingă tinerii lipsiți de mijloace materiale, reușește — prin muncă și perseverență — să obțină în 1930 titlul de doctor în chimie cu mențiunea « magna cum laude ». În această perioadă preliminară obținerii titlului de « doctor », a fost îndrumat și sprijinit de prof. Gh. Spacu.

În 1925, fiind student, este numit în funcția de preparator, apoi asistent la catedra de chimie anorganică și analitică de la Universitatea din Cluj, post pe care l-a ocupat pînă în anul 1934. De atunci și pînă în 1949, a predat — la Politehnica din Timișoara — cursul de chimie analitică și apoi de chimie fizică, iar în 1949 este transferat la Facultatea de chimie a Universității din București, unde, în calitate de profesor-șef al catedrei de chimie fizică, a desfășurat o intensă și multilaterală activitate didactică și științifică.

Trebuie menționat faptul că la Universitatea din București — de altfel ca și la celelalte universități din țară — chiar și în anul 1949 disciplina de chimie fizică era puțin dezvoltată, neexistînd laboratoare utilate și cu specific de chimie fizică moderne. Aceasta a făcut ca în trecut producția științifică în domeniul chimiei fizice să sufere, ca urmare a insuficientelor cercetări fundamentale.

În U.R.S.S. și în alte țări, unde știința și industria chimică s-au dezvoltat vertiginos în ultimele decenii ale secolului nostru, s-au creat adevărate școli de chimie fizică, care au cuprins cele mai importante domenii ale chimiei teoretice moderne: structura materiei, termodinamică și cinetică chimică, cataliză, fotochimie, electrochimie, radiochimie, spectrometrie etc.

În 1949, Comitetul Central al P.M.R. și Guvernul R.P.R. lansează primul plan de stat pentru dezvoltarea economiei naționale. În raportul prezentat de tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej cu acest prilej, s-au arătat posibilitățile deosebite care există în țara noastră pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice, prin valorificarea resurselor noastre naturale de materii prime.

Pentru traducerea în fapt a unei perspective atît de grandioase trebuiau — bineînțeles — îndeplinite, în timp, un număr mare de condiții, printre care pregătirea cadrelor de specialiști de înaltă calificare și dezvoltarea cercetărilor fundamentale în domeniul chimiei și, ca atare, crearea bazei științifice necesare însușirii și elaborării unor tehnologii noi.

În fața acestor sarcini și cunoscînd situația reală din țara noastră, tov. acad. I. G. Murgulescu începe, chiar din anul 1950, să acționeze în direcția organizării primelor laboratoare de chimie fizică și apoi a organizării unor lucrări ample de cercetare fundamentală.

Datorită sprijinului substanțial acordat de partid și guvern dezvoltării în general a științei și culturii în țara noastră, tov. acad. prof. I. G. Murgulescu reușește, printr-o muncă perseverentă, just orientată și de înaltă calificare, să pună bazele școlii de chimie fizică din București, cu care — pe drept cuvînt — astăzi ne putem mîndri.

În laboratoarele Catedrei de chimie fizică și Secției de chimie fizică din Institutul de chimie al Academiei din București, ca — de altfel — și în trecut la laboratoarele de chimie anorganică și analitică ale Universității din Cluj și Politehnicii din Timișoara, tov. acad. prof. I. G. Murgulescu desfășoară o intensă activitate de cercetare științifică originală.

Domeniile cele mai importante ale chimiei fizice, pe care le dezvoltă mai ales în activitatea sa științifică din ultimii 12 ani, sînt: teoria legăturii chimice; mecanismul unor reacții chimice; determinarea de valori termodinamice; electrochimie și coroziune; fizico-chimia sărurilor topite; izotopi și radiochimie; analiză fizico-chimică.

Prin tratarea cuantică a problemei legăturii chimice și pe baza determinărilor spectrale, aduce contribuții importante la fundamentarea teoriei legăturii coordinative.

Problema mecanismului unor reacții chimice a fost cercetată atît din punct de vedere cinetic, cît și din punct de vedere fotochimic. Astfel, cercetează randamentul cuantic și mecanismul reacției fotochimice de descompunere a difenildiazometanului și a unor combinații complexe în soluție.

Pe lîngă cercetări cinetice care urmăresc îndeosebi precizarea ordinului unor reacții chimice cum și al etapelor intermediare, tov. acad. I. G. Murgulescu inițiază și cercetări cinetice în scopul fundamentării teoretice a unor procese care interesează din punct de vedere practic industria noastră chimică. Astfel, cercetează: cinetica descompunerii termice a metanului în sistem dinamic; complecșii activați în reacția de izomerizare a *n*-butenelor; cinetica reacțiilor în fază solidă (deshidratarea unor cristalohidrați) și la interfața gaz-solid, și anume oxidarea — la temperaturi ridicate — a magneziului, zincului și cuprului cum și nitrurarea magneziului.

Concluziile care decurg din aceste cercetări sînt utile nu numai pentru dezvoltarea teoriei reacțiilor în fază gazoasă sau la interfețe, dar și pentru alegerea parametrilor optimi din sectorul chimic, necesară tehnologilor și proiectanților.

Cercetările din domeniul fizico-chimiei sărurilor topite privesc: proprietățile termodinamice ale amestecurilor de săruri topite, căldura de amestecare, activitățile lor termodinamice, forțele electromotoare și potențialele de electrod, viscozitatea, proprietățile electrice și refractometrice etc. Lucrările din acest domeniu au meritul de a aduce contribuții prețioase atît în direcția dezvoltării teoriei lichidelor ionice în condițiile amestecurilor de săruri topite, cît și în aceea a fundamentării teoretice a diverselor aspecte ale tehnologiei zgurelor care rezultă în procesele metalurgice sau ale tehnologiei de fabricare a aluminiului și în cele de elaborare a metalelor pure și extrapure etc.

Preocupările din domeniul termodinamicii chimice se referă atît la studiul activității termodinamice a soluțiilor și aliajelor, cît și la cercetări ebuliometrice și calorimetrice. Pe baza acestor din urmă cercetări, determină constantele de asociere și căldura de dizolvare ale unor combinații organice și anorganice.

Un alt domeniu de cercetare al tov. acad. prof. I. G. Murgulescu, deosebit de important și care cunoaște o mare dezvoltare și pe plan mondial în ultima vreme, îl constituie cercetările referitoare la electrochimie și coroziune.

Orientînd cercetarea științifică din acest domeniu în două direcții — determinarea potențialelor normale de electrod și studiul coroziunii din punct de vedere electrochimic — cercetează aspecte noi și cu multe consecințe practice.

Efectuează, de asemenea, o serie de cercetări și în domeniul combinațiilor complexe, în spectrofotometrie, conductometrie, refractometrie etc. Prin aceste lucrări stabilește constituția unor combinații complexe, elaborează o nouă metodă de calcul pentru redarea cantitativă a indicilor de refracție ai amestecurilor de electroliți și metode noi pentru determinarea refracției ionice individuale și, totodată, determină natura legăturii de coordinație într-o serie de oxalați complecși (crom, mangan, fier, cobalt).

Rezultatele activității sale de cercetare se concretizează pînă în prezent în peste o sută de publicații științifice, dintre care unele au fost prezentate la diverse congrese internaționale.

În calitate de profesor se preocupă permanent de ridicarea modului de predare a chimiei fizice la un înalt nivel științific, a acordat și acordă o deosebită atenție și grijă pregătirii studenților și stabilește criterii științifice în organizarea lucrărilor practice de laborator din diversele capitole ale chimiei fizice.

Existența unui puternic centru de cercetare fizico-chimică și de învățămînt teoretic a exercitat și exercită o influență pozitivă asupra tuturor catedrelor Facultății de chimie a Universității « C. I. Parhon » din București și, într-o măsură destul de mare, și asupra altor catedre de chimie din țară.

În etapa actuală, dezvoltarea chimiei în general și a tehnologiei chimice în special nu mai poate fi concepută fără a lega, în mod armonios, baza fizico-chimică a proceselor cu tehnica de realizare în laborator sau industrie.

În laboratoarele de cercetări, în cabinetele de proiectare sau de tehnică nouă, alături de chimiști și ingineri chimiști, trebuie să existe și fizico-chimiști. De aceea, trebuie subliniat — în mod cu totul deosebit — efortul permanent pe care l-a depus și îl depune tov. acad. prof. I. G. Murgulescu pentru organizarea primului centru de chimie fizică din R.P.R., care astăzi a devenit o adevărată școală de fizico-chimiști, aducînd astfel la îndeplinire una dintre sarcinile importante trasate de Partidul Muncitoresc Romîn în vederea dezvoltării științei chimice și a introducerii continue a tehnicii noi în industria noastră chimică.

Comitetul de Redacție și colaboratorii Revistei de Chimie urează pe această cale tovarășului acad. prof. I. G. Murgulescu, cu ocazia aniversării a 60 de ani, multă sănătate, spor în muncă și noi succese în activitatea sa multilaterală, în educația comunistă a tineretului, în construcția socialismului în R.P.R.

COMITETUL DE REDACȚIE AL REVISTEI DE CHIMIE

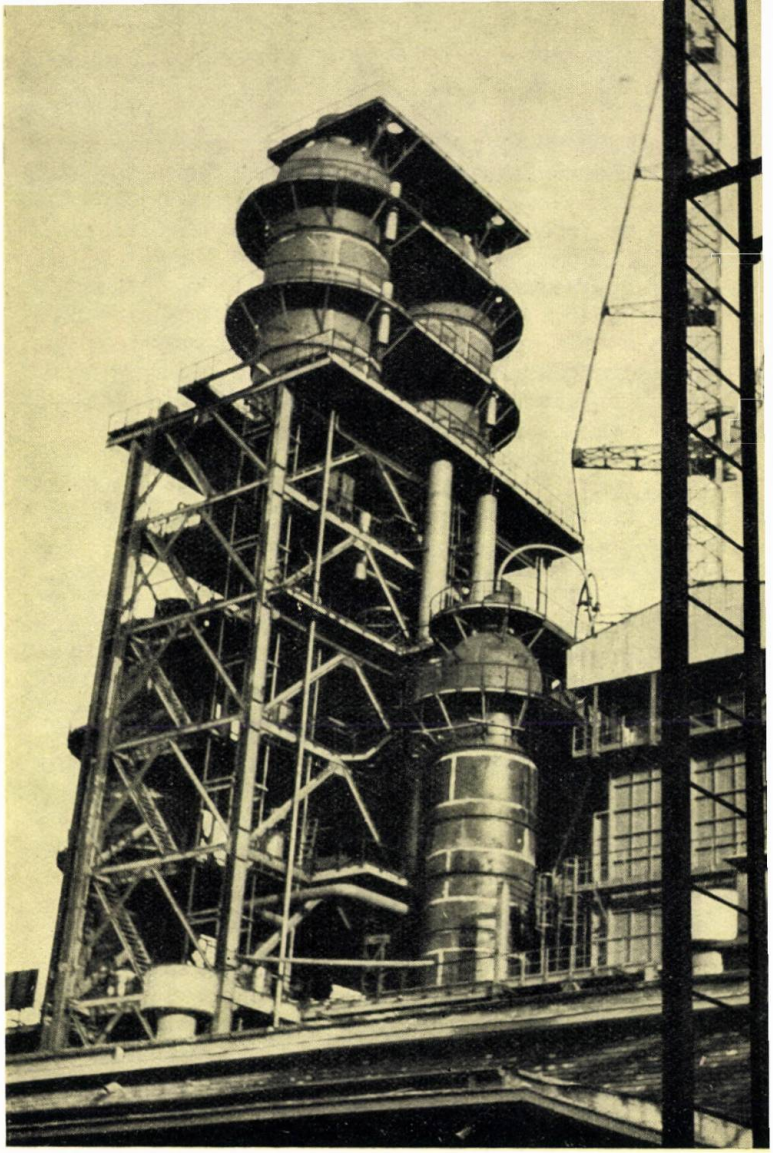


Fig. 1. Instalaţia pentru dehidrogenarea butanului.

Noi instalaţii

Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti

INSTALAȚIA DE OBȚINERE A BUTADIENEI

Cauciucul este un material indispensabil dezvoltării progresului tehnic, fiind utilizat în toate ramurile industriei și în agricultură. Cel mai mare consumator de cauciuc rămîne totuși industria anvelopelor, care utilizează în prezent circa 70% din producţia mondială de cauciuc.

Pînă în anul 1932, necesarul de cauciuc al întregii lumi era asigurat de cauciucul natural. În 1932 a intrat în funcţiune, în Uniunea Sovietică, prima instalaţie industrială de obținere a cauciucului sintetic. De atunci și pînă în prezent industria cauciucului sintetic a fost și este în continuă dezvoltare, atît în ceea ce privește volumul producției și calitatea produselor obținute, cît și sub aspectul numărului de tipuri de cauciucuri sintetice realizate.

Ţinînd seamă de dinamica producţiei de cauciuc sintetic din ultimii ani pe plan mondial și de ritmul accelerat de dezvoltare a economiei ţărilor lagărului socialist, se poate aprecia că în anul 1965 producția mondială de cauciuc sintetic va depăși cinci milioane de tone anual, ceea ce reprezintă un volum de producție de 50 de ori mai mare decît în anul 1938.

Dintre tipurile de cauciucuri sintetice realizate, o importanţă industrială au căpătat cauciucurile butadien-stirenice, butadien-α-metilstirenice (aceste două tipuri fiind considerate cauciucuri de uz general, cu cea mai largă utilizare), butadien-acrilonitrilice, policloroprenice, butil-cauciucul și, în ultimul timp, cauciucurile polibutadienice și poliizoprenice, acestea din urmă fiind înlocuitoare ale cauciucului natural.

În cadrul relațiilor frățești de colaborare și întrajutorare tovărășească bazate pe principiul internaționalismului proletar, ţara noastră, în care există condiții naturale optime pentru dezvoltarea unei

industrii de cauciuc sintetic, a primit din partea Uniunii Sovietice ajutor complex pentru realizarea unui combinat de cauciuc sintetic cu o capacitate de producție de 50 000 t/an, amplasat în cadrul Complexului chimic de la Borzești-Onești.

În cadrul primului combinat de cauciuc sintetic din țara noastră s-a prevăzut fabricarea cauciucului sintetic butadien-α-metilstirenic polimerizat la rece, care este un cauciuc de uz general, în diferite sorturi (cu procent variabil din cei doi monomeri, fără ulei sau cu conținutul de ulei dorit etc.).

Utilizarea α-metilstirenului în calitate de copolimer al butadienei se justifică pe de o parte prin faptul că acest cauciuc are aceleași proprietăți fizico-mecanice ca și cauciucul butadien-stirenic (fiind superior acestuia în ceea ce privește rezistența la întindere), iar pe de altă parte permite corelarea economică a producției de cauciuc sintetic cu alte produse petrochimice, utilizînd izopropilbenzenul atît la obținerea α-metilstirenului cît și la fabricarea fenolului și acetonei.

Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești este o unitate modernă pentru fabricarea cauciucului sintetic și cuprinde următoarele tehnologii de bază:

— instalațiile de obținere a butadienei;

— instalațiile de obținere a α-metilstirenului;

— instalațiile de polimerizare și obținere a cauciucului.

Pe lîngă acestea, combinatul dispune de o serie de instalații auxiliare și anexe pentru fabricarea catalizatorilor, obținerea aerului comprimat și a gazului inert, de un atelier de aparate de măsură și control, de ateliere mecanice, de instalații pentru protecția anticorosivă și altele.

OBȚINEREA BUTADIENEI

Descoperită cu un secol în urmă, butadiena a rămas timp de șapte decenii o simplă curiozitate de laborator. Ea a devenit un produs industrial abia acum 30 de ani, ca urmare a lucrărilor efectuate de savantul S. V. Lebedev și colaboratorii săi.

Dintre toate procedeele de obținere a butadienei, cele care au fost industrializate se pot grupa, în funcție de materia primă folosită, în următoarele categorii:

1. Procedee de obținere din alcool etilic.

2. Procedee de obținere din acetilenă.

3. Procedee de obținere din materii prime petrolifere.

1. **Alcoolul etilic** constituie una dintre cele mai vechi materii prime pentru obținerea industrială a butadienei. Prin procedeul Lebedev, etanolul este transformat în butadienă într-o singură treaptă într-un proces catalitic de deshidratare-dehidrogenare, la aproximativ 450°C, conform reacțiilor:

$$CH_3—CH_2—OH \longrightarrow H_2 + CH_3—CHO;$$

$$CH_3—CHO + CH_3—CHO \rightarrow CH_3—CHOH—CH_2—CHO \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3—CH=CH—CHO + H_2O;$$

$$CH_3—CH=CH—CHO + C_2H_5OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3—CH=CH—CH_2OH + CH_3—CHO;$$

$$CH_3CH=CH—CH_2OH \rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 + H_2O.$$

Butadiena, obținută în aceste condiții cu o puritate de aproximativ 80%, este supusă apoi unei purificări mai avansate. Pentru prima dată în lume obținerea butadienei din alcool a fost realizată pe scară industrială prin acest procedeu în U.R.S.S. în anul 1932.

Prin procedeul Ostromîslenski, butadiena se obține din acetaldehidă, conform reacțiilor:

$$CH_3—CH_2—OH \longrightarrow H_2 + CH_3—CHO;$$

$$CH_3—CH_2—OH + CH_3—CHO \longrightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 +$$

$$+ 2H_2O.$$

Acest procedeu a fost aplicat pe scară industrială în timpul celui de-al doilea război mondial, în S.U.A.

2. **Din acetilenă,** butadiena se poate obține printr-unul din următoarele două procedee:

a) Procedeul prin aldol: acetilena este hidratată în prezența unui catalizator pe bază de mercur, obținîndu-se acetaldehidă, care este convertită în acetaldol; acesta este hidrogenat la 400—500 at la 1,3-butilen-glicol, care este apoi deshidratat la butadienă, conform reacțiilor:

$$CH \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3—CHO;$$

$$2CH_3—CHO \longrightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO;$$

$$CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO + H_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2OH;$$

$$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 + 2H_2O.$$

Acest procedeu a început să fie aplicat în industrie în Germania înaintea celui de-al doilea război mondial.

b) Procedeul Reppe: butadiena este obținută din acetilenă și formaldehidă, trecînd prin 1,4-butindiol și 1,4-butandiol, conform reacțiilor:

$$2CH_2O + CH \equiv CH \rightarrow HOCH_2—C \equiv C—CH_2OH;$$

$$HOCH_2—C \equiv C—CH_2OH + 2H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2OH—CH_2—CH_2—CH_2OH;$$

$$CH_2OH—CH_2—CH_2—CH_2OH \rightarrow \begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} + H_2O;$$

$$\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} \rightarrow H_2O + CH_2=CH—CH=CH_2.$$

3. **Din produse petrolifere,** butadiena se poate obține prin următoarele procedee:

— Prin cracarea unor produse petrolifere în vederea obținerii etilenei și propilenei, din care rezultă ca produs secundar și butadiena, procedeu care nu apare rentabil dacă produsul principal urmărit este butadiena. Recuperarea butadienei rezultată prin acest procedeu este însă rațională atunci cînd cracarea se face în vederea obținerii etilenei sau propilenei.

— Prin piroliza ciclohexanului, procedeu aplicat în S.U.A. în anul 1942 și abandonat după război datorită nerentabilității lui.

Fig. 2. Dehidrogenarea *n*-butanului şi separarea gazelor de contact.

Fig. 3. Separarea butan-butilene cu soluţia apoasă de agent de extracţie.

Fig. 4. Dehidrogenarea *n*-butenelor şi separarea butadienei.

— Prin dehidrogenarea butanului sau a butan-butenelor, procedeu care a devenit, după cel de-al doilea război mondial, calea de obținere cea mai utilizată și mai răspîndită.

Pe baza datelor publicate în literatura de specialitate, în tabela 1 se redau indicii comparativi ai principalelor procedee de obținere a butadienei.

Tabela 1

Indici	Procedeul			
	din carbid, acetilenă prin aldol	din etanol, prin etilenă	din *n*-butan, în două trepte	din butene, inclusiv separarea din gaze
Consum de materie primă pentru o tonă de butadienă, t	carbid 5,1	etanol 2,4	*n*-butan 1,75—1,8	*n*-butene 1,35—1,4
Investiții comparative pentru instalații, %	100	70	45	30
Investiții comparative pentru baza energetică, %	100	65	50	40
Preț de cost comparativ, %	100	80	60	45

În cazul folosirii acetilenei din gaz metan, indicii de obținere a butadienei din acetilenă se îmbunătățesc, dar rămîn totuși inferiori celor rezultați prin procedeul de dehidrogenare a butanului sau a butan-butenelor. Din aceste motive, în țara noastră, deși există materii prime pentru realizarea oricăruia dintre procedeele menționate, s-a luat în considerare cu prioritate procedeul de obținere a butadienei prin dehidrogenarea catalitică a butanului și butan-butenelor.

Obținerea butadienei din butan-butene se poate realiza și fără folosire de catalizatori, însă la temperaturi destul de ridicate, cu un randament scăzut în butadienă și cu o cantitate importantă de produse secundare. Din aceste motive, acest procedeu nu a fost aplicat industrial, în prezent folosindu-se pentru obținerea butadienei din butan-butene numai procedee de dehidrogenare catalitică.

Dehidrogenarea n-butanului

După cum se știe, hidrocarburile saturate supuse la temperaturi ridicate suferă o scindare (cracare) și o dehidrogenare. Cracarea termică a *n*-butanului decurge după reacțiile:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3-CH=CH_2; \quad (a)$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_3 + CH_2=CH_2; \quad (b)$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftarrows H_2 + CH_2=CH-CH_2-CH_3; \quad (c)$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftarrows 2H_2 + CH_2=CH-CH=CH_2. \quad (d)$$

Primele două reacții sînt cele predominante, fiindcă și energiile legăturilor C—C și C—H sînt favorabile reacțiilor de scindare.

În prezența catalizatorilor, deci în cazul procesului catalitic, se va activa în primul rînd legătura C—H, devenind predominante reacțiile endoterme de dehidrogenare:

$$C_4H_{10} \rightleftarrows \text{butena-1} + H_2; \quad \Delta H = +31{,}1 \text{ kcal/mol};$$

$$C_4H_{10} \rightleftarrows \text{cis-butenă-2} + H_2; \quad \Delta H = +28{,}2 \text{ kcal/mol};$$

$$C_4H_{10} \rightleftarrows \text{trans-butenă-2} + H_2; \quad \Delta H = +27{,}7 \text{ kcal/mol};$$

$$\text{cis-butenă-2} \rightleftarrows \text{1,3-butadienă} + H_2; \quad \Delta H = +30{,}2 \text{ kcal/mol}.$$

Valorile apropiate ale entalpiilor reacțiilor de mai sus arată că în prima treaptă prin dehidrogenarea *n*-butanului se vor forma toate hidrocarburile menționate, numai randamentele fiind diferite, în funcție de temperatura și selectivitatea catalizatorului.

Procesul de obținere a butadienei din butan poate fi realizat prin:

a) Dehidrogenarea în două trepte cu separarea intermediară a butanului și butenelor.

b) Dehidrogenarea într-o singură treaptă.

În cadrul fiecăruia dintre aceste procedee există, bineînțeles, diverse scheme specifice, care diferă fie prin tipul constructiv sau prin modul de încălzire a aparatului de dehidrogenare, fie prin natura și felul de vehiculare a catalizatorului etc.

Avantajele și dezavantajele mai importante ale celor două procedee menționate sînt:

Dehidrogenarea în două trepte cu catalizator în pat fluidizat prezintă avantajul că acest catalizator este folosit și drept purtător de căldură; procesul este continuu, catalizatorul circulînd în circuit închis între regenerator și reactor; se realizează un contact intim între vaporii de butan și catalizator și este posibilă folosirea de reactoare de mare capacitate.

Dezavantajele acestui procedeu sînt eroziunea conductelor de transport al catalizatorului și pierderile de pulbere de catalizator, care este antrenată de gazele de reacție.

Dehidrogenarea într-o singură treaptă prezintă avantajul unei aparaturi mai simple pentru schimbul de căldură și al posibilității regenerării catalizatorului cu aer.

Ca dezavantaje se menționează randamentul scăzut în butadienă față de materia primă, necesitatea desfășurării procesului sub vid, perioadele scurte de contactare și, prin urmare, comutările dese ale aparaturii care lucrează sub vid.

Dehidrogenarea *n*-butanului în două trepte (treapta I în pat fluidizat, treapta a II-a în reactor adiabatic) are prioritate atunci cînd drept materie primă se folosesc atît *n*-butanul cît și *n*-butenele, cum este cazul și la primul nostru combinat de cauciuc sintetic.

Procedeul într-o singură treaptă poate avea prioritate asupra procedeelor expuse în cazul cînd materia primă este exclusiv *n*-butanul.

1. Dehidrogenarea butanului și separarea gazelor de contact

Fracțiunea *n*-butan, după uscare în uscătorul *1* (fig. *2*), este trecută în separatorul *2* și în evaporatorul *3*. În continuare, vaporii de butan sînt supraîncălziți în cuptorul *4* și trecuți la dehidrogenare în reactorul *5*, unde vin în contact cu patul fluid de catalizator. Prin reactorul *5* trece continuu în curgere liberă catalizatorul regenerat. Căldura necesară reacției de dehidrogenare este realizată prin intermediul catalizatorului. Praful de catalizator antrenat de gazul de contact este captat cu ajutorul unor cicloane și reîntors în zona patului fluidizat.

Gazul de contact este răcit succesiv la ieșirea din reactorul *5* în aparatele *3* și *2*, în cazanul regenerator *6* și în scruberul *7* și trecut apoi prin condensatorul *9*, de unde, prin serpentina *10*, gazul de contact este trimis la instalația de separare a fracțiunii butan-butilene.

Regenerarea catalizatorului are loc în regeneratorul *13*, prin arderea cocsului depus pe catalizator, cu ajutorul aerului debitat de suflanta *14* prin soba *19*.

Gazele de ardere din regenerator trec în cazanul recuperator *15* și apoi la filtrele electrice *17*, de unde sînt evacuate în atmosferă.

Catalizatorul este transportat pneumatic din reactor în regenerator, iar din regenerator el este adus prin curgere liberă pe o conductă verticală. Desorbția produselor reacției de reducere din catalizator se face în desorberul *16*.

În continuare, gazele sînt comprimate cu ajutorul compresorului *21* și apoi trecute la condensatorul *22*. Gazul necondensat trece în răcitorul *23* răcit cu solă. Condensatul din ambele condensatoare este condensat în rezervorul *24*.

Gazul necondensat este dirijat la coloana de absorbție *27* pentru separarea hidrocarburilor C_4. Gazele neabsorbite sînt evacuate în rețeaua de combustibil, iar absorbantul saturat este preîncălzit în aparatul *32* și trecut la coloana de desorbție *33*. Produsul desorbit este condensat în condensatorul *34* și dirijat în rezervorul *35*, de unde este trimis parțial ca reflux în coloană.

Absorbantul sărac de la baza coloanei *27*, trecînd prin schimbătorul de căldură *32* și prin răcitorul *30*, ajunge în rezervorul *31*, de unde, cu ajutorul pompei *29*, este recirculat prin răcitorul *28* la coloana *27*. Condensatul de hidrocarburi din rezervorul *24* este dirijat prin preîncălzitorul *26* în coloana *37*, unde se separă la vîrf fracțiunile ușoare C_2-C_3.

Pentru reducerea consumului de agenți frigorifici la deflegmator, coloana se împarte în două (coloanele *37* și *41*), cu condensare intermediară în condensatorul *38*. Vaporii necondensați în condensatorul *38* trec în coloana *41*. Produsele ușor volatile, trecînd prin condensatorul *42*, sînt dirijate în afara secției.

Lichidul de la baza coloanei *37* este trecut în coloanele *43* și *48*, unde are loc separarea succesivă a fracțiunii butan-butilene.

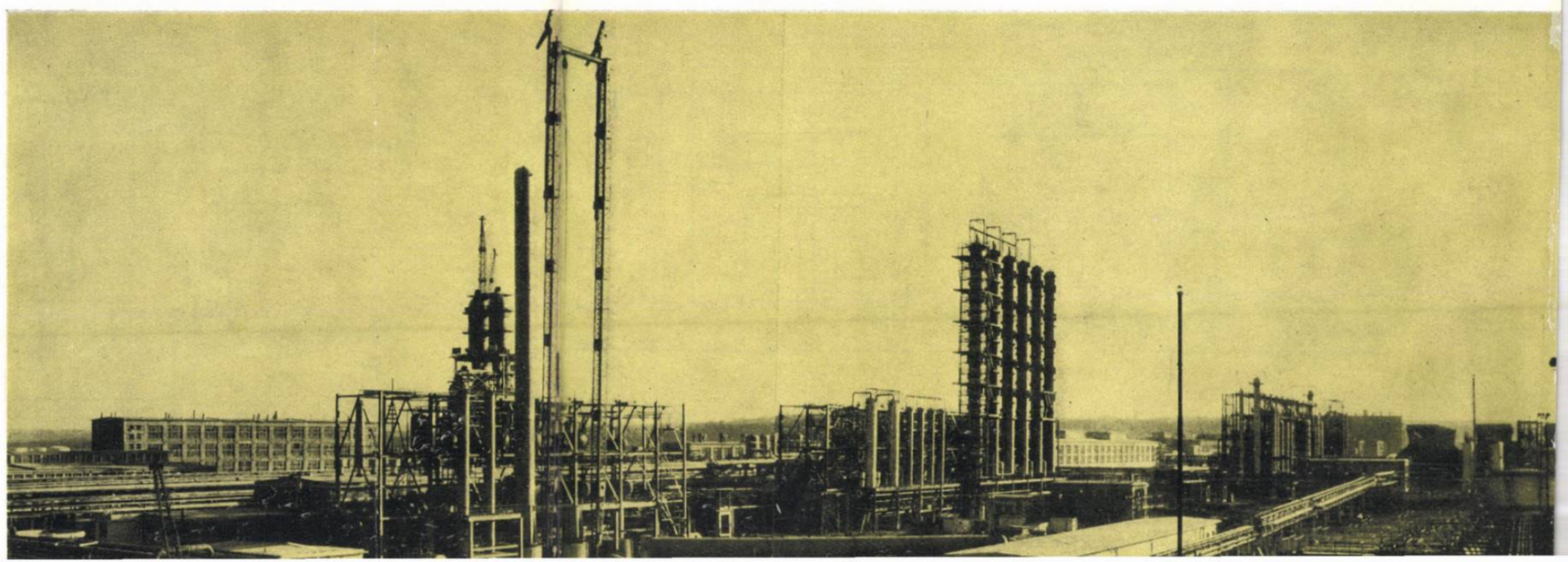


Fig. 5. Vedere generală a instalațiilor de dehidrogenare a butanului, separare a fracțiunii butan-butilene și separare a fracțiunii butilen-butadienice.

Produsul obținut la partea superioară a coloanei *43* este trecut prin condensatorul *44* și răcitorul *45* și colectat în rezervorul *46*, unde vine și produsul de la partea superioară a coloanei *48*, după ce trece în prealabil prin condensatorul *49* și răcitorul *50*.

Fracțiunea de hidrocarburi C_5 și cele superioare de la baza coloanei *48* sînt trecute, după o prealabilă răcire, la depozit. Drept absorbant este folosită fracțiunea grea C_5—C_8 rezultată în procesul de dehidrogenare a butanului.

2. Separarea *n*-butanului de *n*-butene

Din procesele de dehidrogenare a fracțiunii *n*-butan și de separare a gazelor de contact se obține fracțiunea butan-butene. Butanul trebuie separat de butene pentru a putea fi recirculat la dehidrogenare, iar butenele trebuie supuse unei a doua trepte de dehidrogenare, pentru obținerea butadienei.

Separarea butanului de butene prin simplă rectificare este greu realizabilă, datorită temperaturilor de fierbere apropiate ale unor componenți din amestec. De aceea, industrial, separarea acestora se realizează prin distilare extractivă.

Pe scară industrială, pentru separarea butanului de butene se folosesc ca agenți de extracție soluția apoasă de furfurol sau soluția apoasă de acetonă. Folosirea acetonei drept agent de extracție prezintă avantajul unei stabilități termice ridicate și al unei temperaturi de fierbere joase.

Amestecul butan-butene intră în evaporatorul *1* (fig. 3), de unde este trecut în coloana de distilare extractivă *2*, pentru separarea fracțiunii butan de fracțiunea butene.

Coloana este separată în două coloane cu funcționare succesivă *(2/I* și *2/II)*.

Vaporii fracțiunii butan rezultați la partea superioară a coloanei *2/I* sînt condensați în condensatorul *4*, iar condensatul este trecut la colectorul *5*. Din colectorul *5* condensatul este trecut parțial ca reflux la coloana *2/I*, iar restul trece la coloana de spălare și se spală cu apa de fuzel rezultată din coloana *29*. Apa de fuzel este debitată la partea superioară a coloanei *14*, iar fracțiunea butan în partea de jos. Fracțiunea butan spălată trece prin decantorul *15* în colectorul *16*, de unde este recirculată la dehidrogenare.

Reziduul de blaz al coloanei *2* trece în coloana de desorbție *8* pentru distilarea fracțiunii butene.

Vaporii fracțiunii butene rezultați la partea superioară a coloanei *8* sînt condensați în condensatorul *10* și colectați în rezervorul *11*, de unde sînt parțial trecuți ca reflux, iar restul în partea de jos a coloanei *18*.

Fracțiunea butene spălată, trecînd prin decantorul *19*, este colectată în colectorul *20*, de unde este trimisă la a doua treaptă de dehidrogenare.

Apele de spălare din coloanele *14* și *18* sînt dirijate la coloana de distilare *29*, pentru separare.

Vaporii rezultați la partea superioară a coloanei *29* sînt condensați în condensatorul *30*, iar agentul de extracție este colectat în rezervorul *27*.

În agentul de extracție care circulă este posibilă acumularea de hidrocarburi grele; de aceea se prevede în schemă un sistem de regenerare a acestuia în două trepte. Prima treaptă de regenerare se realizează în evaporatorul *22*. În evaporator se evaporă o mare parte din agentul de extracție. Reziduul conținînd 30—35% agent de extracție este trecut la coloana de distilare *24*. Vaporii rezultați din evaporatorul *22* și coloana *24* sînt condensați în condensatorul *25*, iar condensatul colectat în vasul *27*, de unde parțial este trecut la coloanele *24* și *29*, iar restul în rezervorul *36*, pentru solvent circulat. Din rezervorul *36*, solventul — după o răcire prealabilă în răcitorul *37* — este trecut în coloana *2/I*.

3. Dehidrogenarea *n*-butenelor și separarea butadienei

Procedeul industrial utilizat în prezent pentru dehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă este procedeul dehidrogenării în cuptoare adiabatice, folosind aburul, concomitent, și ca diluant și ca purtător de căldură, ceea ce prezintă și avantajul că procesul se poate desfășura la temperaturi joase.

Materia primă (*n*-butena) intră în evaporatorul *1* (fig. 4), unde se evaporă. În continuare, vaporii, trecînd prin aparatul de separare-supraîncălzire *2*, intră în serpentinele cuptorului *3*. Din cuptorul *3*, vaporii fracțiunii butene supraîncălziți se amestecă cu aburul — supraîncălzit și el, în cuptorul *3*. Prin aceasta se asigură amestecului abur-vapori de hidrocarburi temperatura necesară la intrarea în reactorul adiabatic de dehidrogenare. Vaporii fracțiunii butene, în amestec cu aburul, trec de sus în jos prin reactorul *4*, umplut cu catalizator. Întrucît reacția este endotermă, temperatura vaporilor la ieșirea din zona de reacție scade.

Pentru a preîntîmpina descompunerea termică a produselor de reacție, gazul de contact la ieșirea din zona de reacție este supus răcirii.

În continuare, temperatura gazelor de contact este folosită pentru obținerea aburului de 5 ata, în care scop gazele de contact sînt trecute prin cazanul recuperator *5*, unde se răcesc. Amestecul de vapori din cazanul recuperator este răcit apoi în scruberul *6*. La baza scruberului are loc răcirea gazului, fără condensare de apă, prin circulația apei, care este adusă cu pompa *9*, asigurîndu-se surplusul necesar (compensarea pierderilor) din rezervorul *7*.

În zona superioară a scruberului *6* are loc răcirea avansată a gazului și condensarea vaporilor de apă. Condensatul și apa recirculată din zona superioară a scruberului sînt trecute în rezervorul *7*, de unde apa caldă este preluată cu pompa *8* și trimisă la consumatorii din cadrul instalației (evaporator *1*, scruber *6* etc.).

Ultima fază de răcire are loc în schimbătoarele de căldură *11* și *12*. Gazul de contact din scruberul *6*, cu aburul necondensat încă, intră în scruberul final *10*, iar apa condensează total. Apa de circulație din scruberul *10* este răcită în răcitorul *14*, cu apă industrială.

Gazele de contact din scruberul *10* sînt trecute la separarea amestecului de butene și butadienă.

După un număr de ore de funcționare în regim de dehidrogenare, agregatul este comutat automat

la regenerare, după cum urmează: se opreşte introducerea materiei prime în serpentina cuptorului de supraîncălzire şi se introduc în sistem abur şi aer pentru arderea cărbunelui depus.

Încărcarea catalizatorului în reactor şi descărcarea catalizatorului epuizat se fac pneumatic, cu ajutorul aerului comprimat.

Gazele de contact obţinute în procesul de dehidrogenare a *n*-butenelor sînt trecute la o instalaţie de separare a gazelor de contact de la dehidrogenarea *n*-butanului, iar fracţiunea butilen-butadienică separată este trecută la separarea butadienei prin chemosorbţie cu soluţie amoniacală de acetat de cupru.

Procedeul separării prin chemosorbţie prezintă avantajul că se poate folosi în condiţii favorabile şi în cazul unor concentraţii mai reduse de butadienă în fracţiunea butilen-butadienică; de asemenea, soluţia amoniacală de acetat de cupru se congelează la temperaturi joase, este stabilă la încălziri repetate şi permite folosirea de aparatură din oţel carbon.

Fracţiunea butilen-butadienică este supusă rectificării în coloana *18*. În scopul îmbunătăţirii condiţiilor de rectificare (evitarea polimerizării), se introduce în coloană o fracţiune de benzină. Din baza coloanei se preia fracţiunea de benzină cu un oarecare conţinut de stiren, polimeri şi dimeri ai butadienei, care sînt dirijaţi printr-un răcitor la instalaţia de regenerare a benzinei.

Vaporii de butadienă rezultaţi la vîrful coloanei *18* trec în deflegmatorul *20*, de unde condensatul este reîntors ca reflux iar vaporii necondensaţi sînt evacuaţi în atmosferă prin separatorul *21*.

Butadiena rectificată se preia în faza lichidă la partea superioară a coloanei *18*, este răcită în răcitorul *22*, colectată în vasul *23* şi trimisă cu pompa *24*, în continuare, prin răcitorul *25*, răcit cu solă, la coloana de chemosorbţie *35*.

Fracţiunea buten-butadienică obţinută la dehidrogenarea butenei este introdusă continuu, prin răcitorul *32*, în coloanele *27* şi *33*.

Pentru micşorarea concentraţiei butenelor în absorbantul saturat în coloana *35* se introduce şi butadienă recirculată.

Procesul de chemosorbţie se realizează în coloanele *27*, *33*, *35*. Hidrocarburile neabsorbite din partea superioară a coloanei *35* intră în coloana *33*, iar de aici în coloana *27*.

Fracţiunea butene rezultată din coloana *27* este colectată în vasul *29* şi trimisă apoi la depozit. Vaporii rezultaţi la vîrful acestei coloane sînt condensaţi în condensatorul *28* şi introduşi, de asemenea, în vasul *29*.

Absorbantul saturat cu butadienă de la baza coloanei *35* este trecut la desorbţia preliminară cu ajutorul pompei *36*.

Căldura necesară pentru desorbţia parţială a butadienei se transmite în schimbătorul de căldură *37* şi preîncălzitorul *38*.

Soluţia absorbantă trece în vasul de desorbţie (separatorul) *39*, unde se separă butadiena desorbită, care este recirculată la coloana *35*, iar soluţia absorbantă parţial desorbită este trecută la desorbţia totală, în partea superioară a coloanei *42*.

Descompunerea complexului are loc sub acţiunea căldurii, în schimbătorul de căldură *48*, încălzit cu abur sau cu ajutorul absorbantului sărac rezultat din coloana *42*.

Butadiena desorbită de la vîrful coloanei *42* este spălată, condensată în condensatorul *44* şi colectată în rezervorul *45*.

Pentru separarea de polimerii cu punct de fierbere ridicat butadiena este supusă în continuare purificării în coloana *53*, în care — ca şi în coloana *18* — se introduce fracţiunea de benzină.

Lichidul de blaz, format din fracţiunea de benzină care conţine şi polimeri, trece prin schimbătorul de căldură *60*, de unde este trimis, împreună cu fracţiunea benzină, de la coloana *18* la instalaţia de recuperare a benzinei.

Butadiena rectificată în faza lichidă se preia din coloana *53* ca fracţiune laterală, este răcită în răcitorul *57*, colectată în rezervorul *58* şi trimisă cu pompa *59* la depozitare.

Vaporii de butadienă rezultaţi la vîrful coloanei *53* trec în deflegmatorul *55*, de unde sînt reîntorşi ca reflux la coloană, iar vaporii necondensaţi sînt evacuaţi în atmosferă, după ce în prealabil sînt trecuţi prin separatorul *56*.

Instalaţiile de obţinere a butadienei prin dehidrogenarea *n*-butanului şi a *n*-butan-butenelor realizate în cadrul Combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti sînt construite la un nivel tehnic foarte avansat din punctul de vedere al procesului tehnologic, al concepţiei montajului şi soluţiilor constructive de aparatură, fiind dintre cele mai moderne instalaţii de acest gen existente pînă în prezent.

Toată aparatura — cu mici excepţii, în locurile unde condiţiile procesului tehnologic cer acest lucru — este amplasată în aer liber, ceea ce, pe lîngă economicitatea soluţiei, prezintă şi condiţii de securitate mărită în exploatare. Instalaţiile au un grad ridicat de mecanizare şi automatizare, permiţînd conducerea şi supravegherea procesului tehnologic de la distanţă, de la tablourile camerelor de aparate de măsură şi control.

În realizarea acestor instalaţii s-au asigurat toate condiţiile necesare pentru protecţia şi securitatea muncii celor care le deservesc.

Cu drept cuvînt, ţara noastră se poate mîndri cu acest nou obiectiv al industriei noastre chimice, realizat cu ajutorul frăţesc al Uniunii Sovietice.

CONSIDERAŢII ASUPRA ELABORĂRII UNOR CRITERII PENTRU ALEGEREA CATALIZATORILOR SOLIZI*

I. V. NICOLESCU şi MARIA GRUIA

Dezvoltarea rapidă şi multilaterală a proceselor catalitice, mai ales în ultima jumătate a secolului nostru, a determinat acumularea unui vast material teoretic şi experimental care va permite rezolvarea în viitor a uneia dintre cele mai importante aspecte ale catalizei eterogene, şi anume: stabilirea unor criterii ştiinţifice pentru alegerea catalizatorilor specifici unor anumite reacţii chimice. Trebuie precizat de la început că în stadiul actual al cercetărilor din domeniul catalizei eterogene aplicate, alegerea catalizatorilor se bazează, îndeosebi, pe metoda empirică a « efectuării unui număr mare de determinări » [1].

Această cercetare empirică a condus totuşi la rezultate practice şi la aplicaţii industriale deosebit de importante. Astfel s-au descoperit catalizatorii pentru sinteza amoniacului, pentru sinteza alcoolului metilic, catalizatorii pentru cracarea catalitică, pentru alchilare, desulfurare, polimerizare etc.

Toate aceste reacţii au fost transpuse pe plan industrial înainte de a se cunoaşte mecanismul de reacţie şi mecanismele catalitice. Cercetarea fundamentală a urmat după realizarea practică şi a avut rolul să îmbunătăţească tehnologia prin descoperirea unor catalizatori cu activitate mai specifică.

În ultimul timp se acordă o atenţie mai mare cercetării fundamentale în cataliza eterogenă şi este posibil ca, în viitor, prin gruparea şi selecţionarea datelor existente să se treacă la efectuarea unor lucrări de sinteză care să rezolve multe din aspectele teoretice astăzi neclare şi să perfecţioneze aplicaţiile catalizei eterogene. Cercetarea teoretică poate să deschidă « practicii » multe perspective de viitor. De aceea considerăm că şi problema spinoasă a « alegerii catalizatorilor » poate fi examinată prin considerarea unor rezultate teoretice, care se referă mai ales la interpretarea şi caracterizarea transformărilor care au loc pe suprafaţa solidului, prin luarea în considerare a cunoştinţelor referitoare la chemosorbţie, la cinetica de reacţie, la teoria electronică a catalizei eterogene, a unor date cuanto-mecanice, cît şi corelarea acestor transformări cu structura fizică a solidului (componente active + suport).

Materialul prezentat în articolul de faţă poate să constituie un început în sistematizarea datelor teoretice şi experimentale cunoscute, avînd ca obiectiv problema « alegerii catalizatorilor ».

Un prim început în elucidarea problemei « criteriilor pentru alegerea catalizatorilor » pe o bază ştiinţifică modernă îl face S. S. R o g h i n s k i, care în anul 1949 emite o nouă clasificare a catalizatorilor solizi, luînd în considerare factorii energetici, structurali, cît şi tipul reacţiei principale.

Este ştiut faptul că alegerea catalizatorilor specifici unor anumite reacţii chimice, din numărul enorm de mare de combinaţii chimice cunoscute, cît şi prevederea unor activităţi catalitice posibile sînt mult ajutate de o justă clasificare a catalizatorilor.

S. S. R o g h i n s k i [2] propune clasificarea catalizatorilor în două grupe:

I. **Catalizatori conductori ai curentului electric**

a) metalele;

b) semiconductoarele (oxizi metalici de Zn, Cr, Ni etc.).

Catalizatorii din această grupă sînt activi în procesele de oxidoreducere şi în procesele legate de tranziţia electronilor, ca: oxidare, hidrogenare, dehidrogenare. Ei prezintă unele proprietăţi comune: conductibilitate electrică, adsorbţie puternică de lumină (sînt corpuri colorate), emisie termoionică şi fotoelectrică, proprietăţi care se pot interpreta prin existenţa unor sarcini electrice mobile în masa solidului.

II. **Catalizatori neconductori sau izolanţi**

Este vorba de cele mai multe ori de corpuri ionice, cristalizate sau amorfe (geluri) fără sarcini mobile în

* Referat susţinut în cadrul simpozionului „Tehnologia şi controlul fabricării catalizatorilor utilizaţi în industria petrochimică şi de prelucrare a ţiţeiului" care a avut loc la Bucureşti la 18.X.1961.

masă. Un catalizator tipic din această clasă este alumo-silicea. În general aceşti catalizatori, cationici, sînt activi pentru reacţiile de izomerizare, deshidratare, hidratare, alchilare, cracare, procese care nu implică tranziţii de electroni, ci se bazează pe capacitatea de a transmite protoni.

Evident, există şi unele excepţii care nu se încadrează în această clasificare, sau, mai exact, există cazuri de oxizi care prezintă proprietăţi catalitice ale ambelor clase. Putem cita astfel catalizatorii care sînt specifici reacţiei de transformare a alcoolilor în fază de vapori, ca: TiO_2, Cr_2O_3, Mo_2O_5, V_2O_3, ZnO, U_2O_3. Aceşti oxizi provoacă simultan reacţii de deshidratare cît şi de dehidrogenare cu selectivitate variabilă, după condiţiile de lucru.

Un alt caz este acela al catalizatorilor complecşi, ca, de exemplu, catalizatorul lui Lebedev, format din $ZnO + SiO_2 - Al_2O_3$, catalizator care concomitent are funcţie dehidrogenantă şi deshidratantă.

Esenţa acestei clasificări, legată şi de problema alegerii catalizatorilor, impune examinarea catalizatorilor şi a proceselor catalitice din puncte de vedere deosebite: fizice şi chimice.

Noi considerăm că prin examinarea şi corelarea factorilor şi proprietăţilor menţionate în continuare se pot concretiza unele criterii teoretice generale, care, împreună cu datele practice, să fie utile pentru alegerea catalizatorilor specifici unor grupe de reacţii eterogeno-catalitice, şi anume:

1. *Factorul electronic*, se referă la structura electronică a solidului, caracterul donor sau acceptor al reacţiei de suprafaţă, proprietăţile electrice, mecanismul conducţiei, proprietăţile magnetice.

2. *Factorul geometric* sau *steric* care examinează aşezarea reactantului pe suprafaţa catalizatorului solid, proprietăţile suprafeţei legate de cinetica şi natura adsorbţiei.

3. *Factorul chimic*, care se referă îndeosebi la mecanismul reacţiei, la natura speciilor formate pe suprafaţa catalizatorului, la corelarea cineticei reacţiei, a energiei aparente de activare cu activitatea şi mai ales cu selectivitatea catalizatorilor.

4. *Proprietăţile chimice* ale componentelor catalitice, starea de valenţă, gradul de reducere sau de oxidare etc.

Înainte de a discuta materialul în ansamblu, este util să precizăm unele principii referitoare la factorul electronic, examinînd o serie de particularităţi generale ale structurii electronice a solidelor.

Factorul electronic. O reacţie catalitică are loc prin (*a*) chemosorbţia reactanţilor, urmată de (*b*) interacţiunea complexelor adsorbite şi de (*c*) desorbţia produşilor formaţi. Viteza de reacţie este deseori controlată de viteza de formare a complexului chemosorbit, care este menţinut pe suprafaţă prin legături ionice sau covalente. Teoria formării acestor legături, dezvoltată de D o w d e n [3], aduce o contribuţie importantă pentru înţelegerea activităţii specifice, cît şi pentru aprecierea tipurilor caracteristice de catalizatori.

În lumina acestei teorii, catalizatorul solid este considerat ca o sursă de electroni, de goluri electronice, sau ca un rezervor de protoni. Formarea unui complex chemosorbit are loc deseori printr-un transfer de electroni, la nivelul suprafeţei, cu formarea ionilor adsorbiţi. Acest transfer depinde de electronegativitatea relativă a suprafeţei şi a fragmentelor moleculare.

După natura lor electrică, catalizatorii se grupează în:

— catalizatori cu componenta activă: metale reduse sau aliaje;

— catalizatori cu componenta activă: oxizi metalici.

Activitatea catalitică a metalelor este de obicei condiţionată de existenţa unei benzi de valenţă complexă, formată dintr-o bandă *d*, îngustă şi densă, peste care se suprapune o bandă *s*, largă şi puţin densă, prima putînd prezenta « găuri » şi cea de-a doua fiind pe jumătate umplută. Aceste metale sînt caracterizate chimic prin uşurinţa cu care formează complecşi.

Diversele aspecte ale chemosorbţiei pe metale se interpretează bine în ipoteza că se formează adevărate legături chimice între adsorbat şi adsorbant. Această ipoteză implică un transfer de electroni pe care structura electronică a metalului trebuie să ne permită să-l precizăm.

Se ştie că adsorbţia este condiţionată de factori geometrici (sterici) şi electronici (energetici).

Lăsînd la o parte, deocamdată, pe primii, putem preciza astfel pe ceilalţi.

Formarea unei legături chimice între molecula adsorbită şi metalul catalizator este dependentă de existenţa nivelelor electronice donoare sau acceptoare în poziţii convenabile.

Un metal cu strat de valenţă simplu (tip bandă *s*) este în principal un donor de electroni.

Metalele folosite în cataliza eterogenă sînt mai ales metale de tranziţie sau la limita seriilor de tranziţie. Astfel, Ag, Cu, Au, contrar celor ce s-ar putea deduce din formula lor electronică, nu au un strat de valenţă de tip *s* pur.

Cuprul, care urmează după nichel în sistemul periodic, are un aranjament de benzi foarte apropiat de al acestuia, singura diferenţă provenind din completarea în întregime a benzii 3 *d* (10 electroni *d* per atom Cu); cuprul este diamagnetic.

Metalele de tranziţie, cei mai vechi catalizatori, utilizaţi mai ales în reacţiile de hidrogenare şi dehidrogenare, se caracterizează prin benzi *d* parţial umplute. Deoarece orbitalii atomici *d* se suprapun mai puţin decît cei *s* şi *p*, rezultă benzi relativ mai înguste ale orbitalilor moleculari.

Nivelele *d*, neumplute, foarte apropiate de vîrful benzii *d*, sînt denumite deseori « găuri în bandă *d* ». Paramagnetismul sau feromagnetismul puternic al metalelor tranziţionale arată că aceste nivele conţin electroni impari, care se pot împerechea cu electronii *s* sau *p* atunci cînd se produce chemosorbţia.

Un alt tip de catalizatori sînt solidele cu conductibilitate mult mai mică decît a metalelor, dar mai mare ca 10^{-8} ohmi^{-1} cm^{-1}, şi anume oxizii cu proprietăţi semiconductoare.

Cei mai utilizaţi catalizatori de acest tip sînt: V_2O_5, utilizat în procesul de oxidare a SO_2, cît şi a

hidrocarburilor aromatice; Cr_2O_3, MoO_2, catalizatori de dehidrogenare și de aromatizare; $ZnO - Cr_2O_3$, catalizator pentru sinteza CH_3OH; ZnO, catalizator pentru dehidrogenarea alcoolilor secundari sau a etilbenzenului etc.

Acești oxizi pot fi semiconductori intrinseci, cînd intervalul de energie dintre banda de conducție și cea de valență este foarte mic: trecerea electronilor în banda de conducție se face chiar la temperaturi moderate; banda lor de valență conține orbite necomplete, « goluri pozitive », care se comportă ca niște particule încărcate pozitiv și contribuie la conducția electronică. Oxizii din această clasă nu constituie cazuri reale.

Oxizii semiconductori utilizați în practică sînt extrinseci sau cu impurități; ei își datoresc conductibilitatea prezenței în rețeaua lor a unor impurități sau a unor defecte. Impuritățile introduc modificări în structura cristalului în două feluri:

a) În primul caz fac să apară nivele adiționale electronice umplute între banda de valență și cea de conducție. Electronii de pe aceste nivele pot să treacă în banda de conducție. Avem de-a face cu un semiconductor de tip *n* (fig. 1), care prezintă o conductibilitate electronică (ZnO, CdO, TiO_2, MoO_2, V_2O_5).

b) În cel de-al doilea caz apar nivele electronice goale, în vecinătatea benzii de valență. Trecerea electronilor din banda de valență pe aceste nivele creează « găuri pozitive », iar semiconductorul este de tip *p* (fig. 1), prezentînd o conductibilitate prin găuri (NiO, Cu_2O, CoO).

Apariția acestor nivele de impurități se datorează unor defecte foarte variate. Ele pot fi clasate după tip, în defecte donoare — care provoacă o semiconductibilitate de tip *n* — și acceptoare — care provoacă o semiconductibilitate de tip *p* — sau după natura lor chimică, în: defecte de stoechiometrie (excesul unuia dintre constituenți) și defecte de impurități (prezența elementelor străine).

Problema aceasta a defectelor din semiconductoare are o deosebită importanță în cataliza eterogenă, deoarece, prin utilizarea sau crearea unor defecte de un anumit tip, putem influența caracterul electric al catalizatorului și dirija selectivitatea sa într-o direcție anumită.

În figurile 2, 3, 4 sînt arătate cîteva defecte produse fie prin excesul unuia dintre constituenți (fig. 2, exces de Zn), fie prin adaos de oxizi cu valență inferioară sau superioară (fig. 3 și 4).

În cazul arătat în figura 3, introducerea Li_2O provoacă o diminuare a nivelelor donoare și deci o scădere a conductibilității de tip *n* a ZnO. Contrar, prin introducerea în rețea a unui element cu valență superioară, Al, se creează nivele donoare; în acest caz crește conductibilitatea de tip *n* a ZnO.

Reacția catalizată se poate petrece pe oxizi modificați prin incluziuni de ioni străini, sau prin schimbări stoechiometrice, rezultate din diverse pretratări.

Selectivitatea reacției va fi controlată de treapta care asigură mai ușor transferul de electroni, iar treapta de viteză controlată constă în formarea complexului ionic chemosorbit pe suprafața catalizatorului. De aici se poate considera un criteriu mai general asupra alegerii tipului de catalizator. Dacă complexul ionic al lui D o w d e n este încărcat negativ, viteza lui maximă de formare va fi pe oxizi de tip *n*, iar viteza reacției poate fi chiar mărită prin încorporarea cationilor de valență mai înaltă decît cea a oxizilor respectivi. Astfel se mărește numărul de electroni liberi.

Similar, un complex D o w d e n încărcat pozitiv se va forma în condiții optime pe catalizatori oxizi de tip *p* sau care conțin impurități acceptoare.

Elucidarea acestei probleme a stîrnit interesul unui mare număr de cercetători, care au efectuat numeroase studii. Întotdeauna însă s-a lucrat cu anumite reacții test, cum ar fi descompunerea oxidului nitros, oxidarea CO, schimbul hidrogen-deuteriu, conversia orto-para-hidrogen. De exemplu, în schimbul hidrogen-deuteriu,

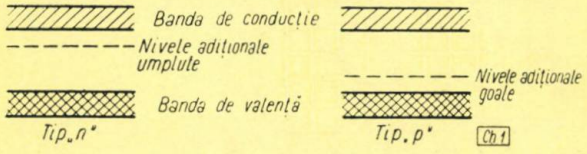


Fig. 1.

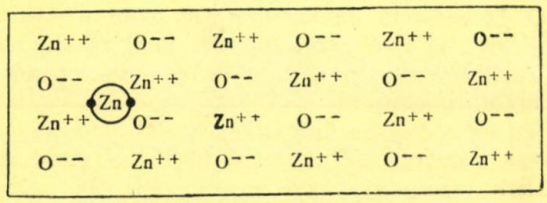


Fig. 2. Oxid de Zn cu exces de Zn.

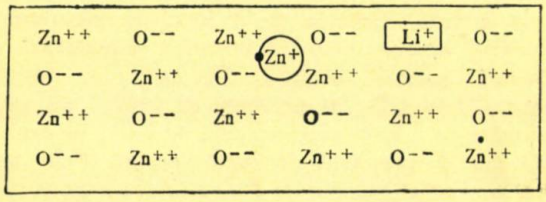


Fig. 3. Oxid de Zn cu adaos de Li_2O.

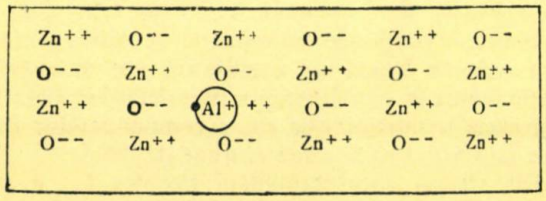


Fig. 4. Oxid de Zn cu adaos de Al_2O_3.

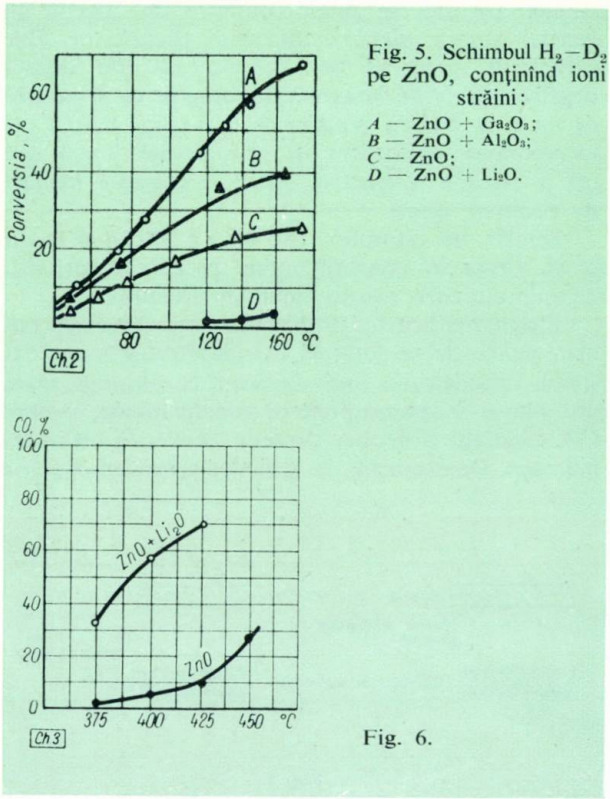


Fig. 5. Schimbul H_2-D_2 pe ZnO, conținînd ioni străini:
A — ZnO + Ga_2O_3;
B — ZnO + Al_2O_3;
C — ZnO;
D — ZnO + Li_2O.

Fig. 6.

Molinari și Parravano [4] lucrează cu ZnO. Ei constată că catalizatorul redus a fost mai activ, ceea ce este explicabil, dat fiind că ZnO este un conductor de tip *n*, iar prin reducere rețeaua s-a îmbogățit în metal.

La adăugarea de ioni străini, Ga_2O_3 și Al_2O_3, care măresc numărul de electroni liberi, se produce o creștere corespunzătoare a activității. În schimb, adăugarea de Li_2O scade activitatea catalizatorului ZnO, fiindcă prezența Li_2O în rețea micșorează numărul de electroni liberi. Se confirmă astfel concluziile de mai sus (fig. 5).

În această direcție și în lucrările efectuate de colectivul nostru s-au făcut unele constatări care confirmă această ipoteză. De exemplu, transformarea CO în CO_2 în prezență de vapori de apă se realizează cu o conversie scăzută de 7,5% în prezența ZnO pur și preparat în mod special. Prin introducerea în catalizatorul de ZnO a unui adaos acceptor Li_2O, se constată o creștere a conversiei CO la CO_2 de 30,2%, ceea ce dovedește că oxidul de valență inferioară, care provoacă o scădere a nivelelor donoare, deci a conductibilității de tip *n*, favorizează reacția de conversie a CO la CO_2 (fig. 6).

Indicații prețioase referitoare la caracterizarea unor anumite tipuri de catalizatori pot fi obținute și prin luarea în considerare a proprietăților electrice, magnetice, termoelectrice etc. a componentelor catalitice ca atare, sau a amestecurilor de oxizi.

Din studiul conductibilității electrice (σ) a solidelor în funcție de temperatură se determină densitatea defectelor, cît și nivelul energetic. Din relația: $\sigma = ne\nu$, în care e este sarcina purtătorilor, *n* numărul de purtători și ν mobilitatea, se observă că σ este proporțional cu *n*, fiindcă mobilitatea purtătorilor este practic constantă, și că numărul de purtători variază cu temperatura, după o lege de tip Arhenius:

$$n = n_d e^{-\frac{E_c}{RT}},$$

în care:

n_d este numărul total de electroni pe nivelele de impuritate;

E_c — energia de activare a conductibilității electrice.

Reprezentarea grafică a $\log \sigma$ în funcție de $1/T$ dă o linie dreaptă, din care se poate calcula energia aparentă de activare a conductibilității. Or, din faptul că $E_c = \frac{1}{2}\Delta\varepsilon$, în care $\Delta\varepsilon$ este distanța de la nivelul donor la banda de conducție, rezultă că această reprezentare permite calcularea densității și poziția nivelelor donoare. Valoarea lui E_c, care se exprimă fie în kcal, fie în eV, poate constitui în același timp și un criteriu pentru aprecierea activității catalizatorilor cu mecanisme de conducție de același tip. Valoarea conductibilității electrice s-a dovedit a nu fi întotdeauna în concordanță cu activitatea catalizatorului. În schimb însă, există o serie de date experimentale, rezultate din studiile efectuate de Germain [5], Decrue [6], Chapman [7, 8, 9], Bielanski [10], Parravano [11] ș.a. cît și ale colectivului nostru [12, 13], din care rezultă că ar exista o corelație între energia aparentă de activare a conductibilității electrice, menționată mai sus, și activitatea catalitică. Considerăm că dezvoltarea acestei direcții de cercetare, corelarea proprietăților electrice cu activitatea catalitică, poate să constituie în viitor și un criteriu pentru alegerea catalizatorilor, cît și pentru aprecierea activității unui catalizator.

Este necesar să subliniem că există o dependență între numărul și natura defectelor din semiconductor și mediul gazos înconjurător. Astfel, în prezența oxigenului, conductibilitatea electrică a semiconductorului *p* (NiO, Cr_2O_3) crește și cea a semiconductoarelor *n* (ZnO) scade, după cum se vede în figura 7. În prezența H_2 sau a gazelor reducătoare, se observă efectul invers, fapt pe care se bazează metoda calitativă a lui Heckelsberg, de determinare a caracterului *n* sau *p* al unui semiconductor oxid.

În mod cantitativ, caracterul *n* sau *p* al oxizilor semiconductori se determină cu ajutorul efectului Hall, adică prin determinarea numărului și semnului purtătorilor de sarcini liberi per cm^3. Corelarea proprietăților fizice ale catalizatorilor solizi cu activitatea și selectivitatea lor în reacții standard poate fi extinsă și asupra proprietăților magnetice.

Momentul magnetic μ al unui solid este determinat de numărul de electroni impari — *n* — dintr-un atom. Selwood și colaboratorii [14, 15] au cercetat proprietățile magnetice ale unor oxizi paramagnetici, impregnați pe suporturi diamagnetice. Prin determinarea stării de valență din momentul magnetic, au arătat că, acolo unde concentrația

oxidului pe suport a fost mică, el tinde deseori să adopte starea de valență a suportului. De exemplu, oxidul de mangan pe suport de alumină, la diluție mare, își schimbă valența de la 4 la 3, pe cînd același oxid, pe suport de oxid de titan, rămîne tetravalent.

Sînt cunoscute cazuri din practică cînd activitatea unor oxizi catalizatori este asigurată numai atunci cînd oxidul se află într-o stare de valență inferioară (Cr_2O_3, MoO_3, V_2O_5 etc.). Acest fenomen de inducție de valență, descoperit de S e l w o o d, poate fi extins și la alte cazuri, și astfel să se poată deduce a priori, pentru unii catalizatori, suportul cel mai convenabil, care să asigure acea stare de valență care determină activitatea catalitică a oxidului catalizator.

În cazul catalizatorului de cracare catalitică, $Al_2O_3 - SiO_2$, fenomenul de inducție de valență poate fi aplicat în sensul că SiO_2 stabilizează tetracoordinația Al, în sensul formării centrilor acizi tip Lewis [24]. Aci suportul modifică starea de coordinație a aluminiului. Numai astfel de catalizatori vor fi aleși pentru cracarea catalitică a hidrocarburilor.

În altă ordine de idei, cercetări recente ale lui H a u f f e [16], G e r m a i n [5], V o l k e n s t e i n [17], B o u d a r t [18] și alții relevă importanța deosebită a poziției nivelului Fermi (potențialul electrochimic al electronului) pentru caracterizarea proprietăților catalitice ale solidelor și corelarea lor cu chemosorbția și cu mecanismul electronic al reacțiilor catalizate.

Se admite că viteza de reacție este dependentă de poziția nivelului Fermi în spectrul energetic al cristalului. Din acest punct de vedere reacțiile catalitice eterogene se pot împărți în două categorii:

a) reacții care se petrec cu viteze cu atît mai mari, cu cît nivelul Fermi este situat mai aproape de banda de conducție; sînt reacții accelerate de electroni (tip *n*);

b) reacții care se efectuează cu atît mai rapid cu cît nivelul Fermi este situat mai aproape de banda de valență; sînt reacții accelerate de găuri și denumite reacții donoare (tip *p*).

Este evident că în cazul reacțiilor complexe, cu stadii numeroase, diversele etape se pot încadra în ambele tipuri. În figura 8 se dă o reprezentare schematică a vitezei de reacție (g) ca funcție de poziția nivelului Fermi ε pe suprafața unor catalizatori specifici reacției de dehidrogenare și reacției de deshidratare a alcoolilor.

Dehidrogenarea, indicată în schema energetică *a*, este un exemplu de reacție acceptoare, iar deshidratarea indicată în schema *b* este un exemplu de reacție donoare.

Scăderea nivelului Fermi determină scăderea vitezei de dehidrogenare și accelerarea vitezei de deshidratare. Acest fapt este o indicație importantă pentru detectarea selectivității unui catalizator, cît și pentru *alegerea unor catalizatori specifici*. Factorii care determină deplasarea în jos a nivelului Fermi otrăvesc reacția de dehidrogenare și în schimb acționează favorabil asupra reacției de deshidratare, și invers.

Factorul geometric sau steric, viteza de reacție și factorul structural. Un alt factor care poate aduce o contribuție interesantă în stabilirea unor criterii de alegere a catalizatorului pentru o anumită reacție este cunoașterea configurației atomilor în catalizatorul solid și aranjamentului spațial al moleculei adsorbite. Examinarea acestui factor geometric sau steric, exprimat prin dispoziția moleculelor individuale, sau a fragmentelor de molecule pe suprafața unui catalizator în raport cu parametrii rețelei cristaline, este deosebit de interesantă.

O reacție mult studiată din acest punct de vedere este hidrogenarea dublei legături olefinice pe catalizator de nichel redus. Rețeaua Ni este cubică, cu fețe centrate, cu o latură de 3,50 Å, conținînd o distanță scurtă Ni—Ni de 2,47 Å. Dacă distanța C—C în etenă este de 1,54 Å și legătura Ni—C este aceeași ca în carbonilul de Ni, adică de 1,82 Å, atunci molecula de etenă chemosorbită se va adapta pe distanța Ni—Ni cu o foarte mică deformare a unghiului Ni—C—C de la valoarea de 109°28′ a tetraedrului (fig. 9) (A. A. B a l a n d i n, loc. cit.). Prin urmare se

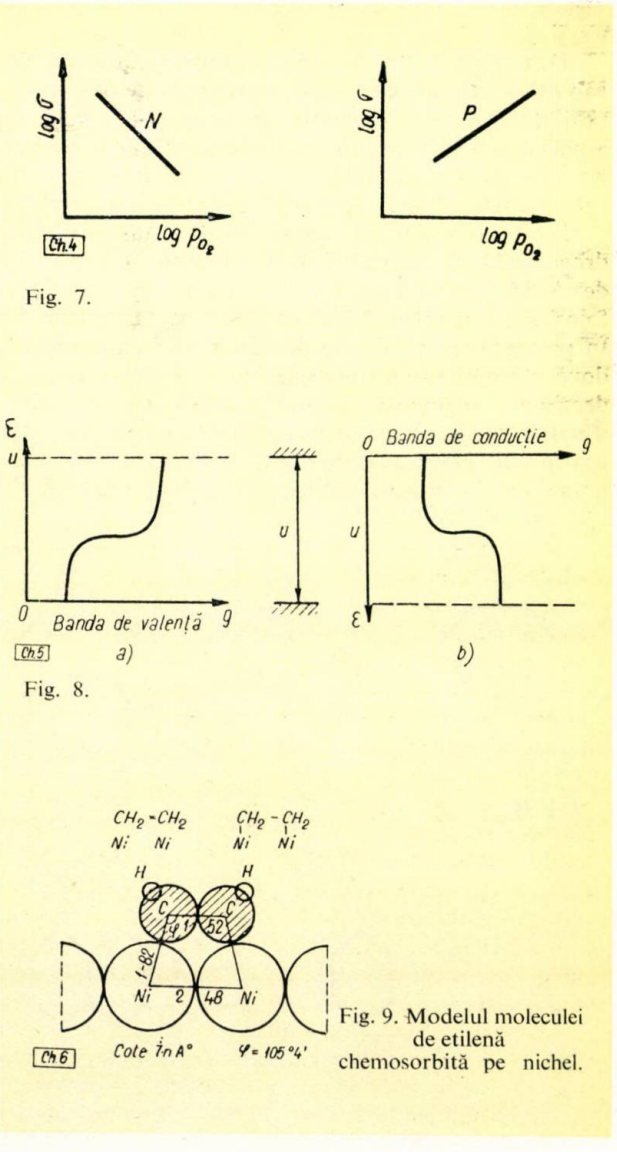


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9. Modelul moleculei de etilenă chemosorbită pe nichel.

poate spune că la alegerea catalizatorilor de hidrogenare a hidrocarburilor olefinice, unde intervine adsorbția pe două puncte, se pot folosi suprafețe metalice cu o distanță interatomică cuprinsă între circa 2,4 Å și 2,8 Å. Într-adevăr, Ni, Co, Cu, Pt și Pd sînt catalizatori corespunzători în acest proces.

Balandin [19] propusese înainte de a se efectua studii asupra naturii legăturii de chemosorbție o condiție geometrică generală între adsorbant și adsorbat. Admițînd că adsorbția benzenului se face plat pe fața cristalină a metalului catalizator, găsește că singurele metale active în hidrogenarea benzenului trebuie să aibă fețe octaedrale și raze atomice cuprinse între 1,2 și 1,3 Å.

Formarea hidrocarburilor aromatice prin închidere de ciclu din hidrocarburi liniare este o nouă dovadă în stabilirea valabilității factorului geometric.

Twigg și Rideal [20] au arătat că procesul de aromatizare a parafinelor are loc prin producerea de olefine ca stadiu intermediar, urmată uneori de migrarea unei duble legături, și, trecînd apoi printr-o stare de semihidrogenare, se formează o structură ciclică. Pentru conversii de acest tip sînt eficace metale din grupa Pt și mai ales oxizii metalici de Cr și Mo.

Distanțele C—C în hidrocarburile alifatice, cele Mo—C și cele ale Mo—Mo în rețeaua MoO_2 indică posibilitatea unei adsorbții în două puncte a doi atomi de carbon vecini, cu deformare mică. Aceasta poate avea loc în mai multe poziții (fig. 10), din care numai prima conduce la închiderea ciclului.

Este interesant și studiul efectuat asupra dehidrogenării ciclohexanului (I) și a decalinei (II) publicat de A. A. Balandin și Isagulyanț [21], folosind catalizatori Ni/Al_2O_3 și Cr_2O_3/Al_2O_3 (fig. 11). În prezența nichelului se dehidrogenează aproape de două ori mai multe molecule de ciclohexan decît de decalină. Explicația constă în aceea că pe nichel așezarea moleculelor se face plan pe suprafața catalizatorului. De aceea, numărul de molecule de ciclohexan, care vor ocupa aceeași suprafață, va fi dublu, comparativ cu molecula de decalină. În schimb, în prezența Cr_2O_3, atît ciclohexanul cît și decalina se dehidrogenează cu aproape aceeași viteză. De data aceasta orientarea se face pe muchie, și anume moleculele sînt adsorbite cu latura *AB* pe doi centri ai suprafeței. Aceiași autori au arătat că energiile de activare, calculate din cinetica reacției de dehidrogenare a ciclohexanului și a decalinei, sînt diferite pe catalizatori diferiți, și anume 12,5 kcal/mol pe catalizatori metale reduse (Ni/Al_2O_3) și de 26,0 kcal/mol pe catalizatori oxizi ($Cr_2O_3—Al_2O_3$). Pentru aceeași reacție de dehidrogenare a ciclohexanului, I. V. Nicolescu și Al. Popescu au găsit, prin alte relații cinetice și aceeași reacție pentru catalizatorul de $Pt—Al_2O_3$, o valoare a energiei aparente de activare de 11,4 kcal/mol, deci echivalentă cu cea găsită de A. A. Balandin și colaboratorii pentru catalizatorul Ni/Al_2O_3, tot metal redus, iar pentru catalizatorul oxid $MoO_2—Al_2O_3$, o valoare de 16,47 kcal [22]. În ambele cercetări se constată o diferență importantă între valorile energiilor de activare ale reacției în prezența catalizatorilor metale reduse și oxizi.

Aceste constatări confirmă că mecanismul aromatizării pe catalizatori metale reduse și oxizi este diferit.

Din aceste exemple mai rezultă că studiul cinetic al proceselor catalitice cu determinarea energiei de activare și corelarea cu alte proprietăți pot furniza date importante în legătură cu alegerea catalizatorilor activi și mai ales selectivi.

Corelarea energiei de activare a conductibilității electrice cu activitatea unor catalizatori de reformare catalitică a fost cercetată de I. V. Nicolescu, Al. Popescu, A. Papia și alții [23]. Autorii au arătat că un catalizator de $Pt—Al_2O_3$ activ în reacția de aromatizare are o valoare a energiei de activare a conductibilității electrice de 13,1 kcal/mol (455—500°C și mediu de H_2), în timp ce același catalizator dezactivat termic are o valoare a energiei de activare a conductibilității electrice mai mare, de 19,23 kcal/mol (455—500°C și mediu de H_2). De asemenea, aceiași autori au arătat că valoarea energiei de activare calculată din cinetica reacției de dehidrogenare a ciclohexanului cu valoarea energiei de activare a conductibilității electrice, pentru catalizatorul de $Pt—Al_2O_3$, sînt foarte apropiate, și anume 11,4 kcal/mol și 13,1 kcal/mol.

Participarea electronilor cvasiliberi din stratul superficial la reacția de suprafață, prin interacțiunea cu electronii moleculei sau a fragmentelor moleculare chemosorbite, este condiționată de existența și mobilitatea acestor electroni, respectiv de energia de activare necesară trecerii lor din nivelele donoare în banda de conducție. Astfel apare corelația dintre energia de activare din cinetica reacției și energia de activare a conductibilității electrice.

Rezultatele cinetice nu sînt suficiente pentru lămurirea mecanismului unui proces catalitic, ele trebuie corelate cu măsurători asupra adsorbției, cu datele asupra texturii și structurii solidului etc. Această corelare este necesară și pentru cazul « alegerii catalizatorilor ».

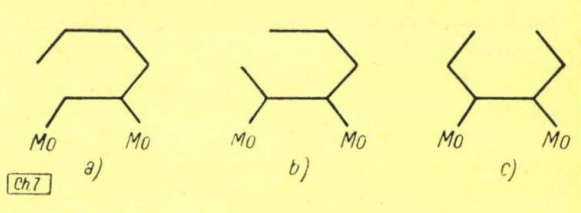


Fig. 10.

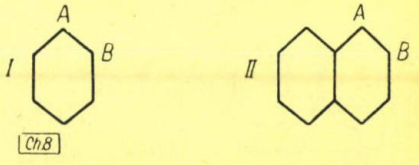


Fig. 11.

În căutarea unor criterii ştiinţifice de alegere a catalizatorilor, s-au cercetat şi proprietăţile fizice şi chimice ale suprafeţei, legate de stabilirea unei corelaţii între aceste proprietăţi şi activitatea catalitică. Astfel s-a apreciat natura adsorbţiei, aria suprafeţei, dimensiunile porilor, gradul de sinterizare, de umplere etc.

Trebuie subliniat că studiul chemosorbţiei cu metodica actuală conduce la interpretări limitate, deoarece măsoară aranjamentele de pe suprafaţă la temperaturi şi în condiţii foarte îndepărtate de cele la care au loc reacţiile catalitice. Este puţin probabil ca « centrii activi » care există la temperatura ordinară sau la temperatură mai joasă să fie aceiaşi, sau să fie în strînsă legătură cu cei ce există la cîteva sute de grade.

Natura complexului chemosorbit. În teoria electronică a catalizei, particulele adsorbite chimic pe suprafaţa unui cristal sînt considerate ca un caz particular de reţea cu defecte de structură, adică cu « impurităţi » incluse în suprafaţa cristalului. Într-o astfel de interpretare, particula chemosorbită şi reţeaua adsorbantului par a fi un sistem cuanto-mecanic unic, particula adsorbită participînd automat la fenomenele reţelei, şi are astfel rolul de centru de localizare pentru electroni sau pentru găurile libere ale reţelei. Se consideră că aceeaşi particulă, adsorbită pe unul şi acelaşi adsorbant, poate fi simultan şi donoare şi acceptoare. De aici se ajunge la necesitatea diferenţierii formelor de chemosorbţie în: forme de chemosorbţie electric neutre şi forme de chemosorbţie încărcate electric.

După teoria lui Volkenstein [17] şi alţii, legătura care se formează în primul caz se poate numi « legătură slabă » şi se face pe seama electronului de valenţă al particulei adsorbite, prin atragerea sa de către reţea.

În cel de-al doilea caz este vorba de o « legătură tare », care se realizează prin localizarea unui electron sau a unei găuri libere a reţelei de către particula chemosorbită. Şi aici deosebim două tipuri, şi anume: legătura puternic acceptoare (tip *n*), în care particula acceptă un electron liber al reţelei, şi legătura puternic donoare (tip *p*), în care are loc localizarea unei găuri a reţelei.

După natura lor, atît legătura acceptoare cît şi cea donoare pot fi pur ionice sau pur homeopolare, sau — în majoritatea cazurilor — legături mixte. Aceasta depinde de caracterul localizării electronului sau găurii, adică de felul în care se repartizează ei între particula adsorbită şi centrul de adsorbţie.

Apariţia formelor radicalice sau ionilor radicali este condiţionată de rolul pe care-l joacă în chemosorbţie electronii sau găurile libere ale reţelei. Ele îndeplinesc funcţia de valenţe libere de suprafaţă, pozitive sau negative.

Diferitele forme de chemosorbţie se pot transforma una într-alta, adică o particulă adsorbită chimic, rămînînd în stare adsorbită, poate să-şi schimbe caracterul legăturii sale cu suprafaţa. Aceste treceri de la o formă la alta sînt uşor de descris, cu ajutorul schemei benzilor energetice. În cazul unui echilibru electronic într-un semiconductor, fiecare particulă adsorbită chimic are o probabilitate determinată de a se găsi într-o stare sau alta, caracterizată de tipul de legătură al particulei cu suprafaţa.

Astfel, nivelul Fermi acţionează ca regulator al proprietăţilor catalitice şi de chemosorbţie, stabilind o corelaţie între capacitatea de adsorbţie şi activitatea catalitică, pe de o parte, şi concentraţia electronilor şi a golurilor libere pe suprafaţă, pe de altă parte.

Întregul sistem este în fond determinat de proprietăţile electronice ale solidului din volum, care determină proprietăţile energetice ale suprafeţei, la care se adaugă şi proprietăţile aduse ca aport de particula chemosorbită. Cunoscînd caracterul donor sau acceptor al reacţiei, natura legăturilor de chemosorbţie, mecanismul conducţiei, proprietăţile semiconductoare ale solidului, caracterul donor sau acceptor al nivelelor de impurităţi, contribuţia factorului geometric şi structural, mecanismul şi cinetica procesului şi corelînd aceste date, se vor obţine informaţii din ce în ce mai preţioase pentru a putea fixa, în viitor, criterii pentru aprecierea activităţii şi pentru alegerea catalizatorilor solizi. Prin dezvoltarea cercetărilor fundamentale asupra catalizei eterogene, cît şi prin descoperirea unor corelaţii multiple între proprietăţile fizice ale solidelor şi activitatea lor catalitică, trebuie să se ajungă în viitor la fixarea unor criterii pentru alegerea şi descoperirea de catalizatori în reacţii determinate.

Bibliografie

1. Heinemann H., Nucleus, 1961, nr. 2.
2. Roghinski S. S., D.A.N., S.S.S.R., 1949, vol. 67, pag. 97.
3. Dowden, J. Chem. Soc. 1950, pag. 242.
4. Molinari E., Parravano G., J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, pag. 2533.
5. Germain J. E., Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, II, pag. 1305.
6. Decrue J., Susz B., Helv. Chim. Acta, 1956, vol. 619, pag. 812.
7. Chapman, Griffith Lindars, Disc. Faraday. Soc. 1950, vol. 8, pag. 258.
8. Chaplin, Chapman, Griffith, Nature, 1953, vol. 172, pag. 77.
9. Chaplin, Chapman, Marsh, Martin, Proc. Roy. Soc. 1954, pag. 224, 412, 419, 426.
10. Bielanski A., Deren J., Haber J., Bull. Acad. Sci. Pol. 1953, vol. VII, nr. 5, pag. 333—339.
11. Parravano G., J. Am. Chem. Soc. 1953, p. 75, pag. 1452.
12. Nicolescu I. V., Spinzi M., Fordea C., Costov J., Revue de Chimie, 1958, tom. III, nr. 1, pag. 165.
13. Nicolescu I. V., Popescu A., Spinzi M., Suceveanu A., Revue de Chimie, 1959, tom. IV, nr. 1, pag. 75.
14. Selwood şi colab., J. Am. Chem. Soc., 1948, vol. 70, pag. 2271.
15. Selwood şi colab., Disc. Far. Soc., 1950, vol. 8, pag. 222.
16. Hauffe K., Adv. in Catalysis, 1955, vol. 7, pag. 213; 1957, vol. 9, pag. 187.
17. Volkenstein Th.: Congresul de cataliză 1960, Paris.
18. Boudart M., J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, pag. 1531.
19. Balandin A. A., Brusov, Z. Phys. Chem. B. 1936, vol. 34, pag. 96.
20. Twigg G. H., Rideal E. K., Trans. Faraday Soc. 1940, vol. 36, pag. 533. Proc. Roy. Soc. A. 1939, vol. 171, pag. 55.
21. Balandin A. A., Adv. in Catalysis, 1958, vol. X, pag. 96.
22. Nicolescu I. V., Popescu Al.: Acad. R.P.R. Aspecte din chimia hidrocarburilor. Lucrările consfătuirii romîno-sovietice 1959.
23. Popescu Al., Nicolescu I. V., Analele Univ. C. I. Parhon, Seria Chimie, 1961.
24. Oblad A. G., Millikan T. H., Mills G. A., Adv. in Catalysis, 1951, vol. III, pag. 199.

Gr. POP

PROPRIETĂŢILE CATALITICE ALE AMESTECURILOR ECHIMOLECULARE DE OXIZI DE TIPUL $V_2O_x \cdot MO_y$

Complexitatea pe care a luat-o în ultimul timp cercetarea reacţiilor catalitice de contact, incluzînd, pe lîngă determinarea proprietăţilor catalitice, măsurări legate de structură, gradul de dispersie şi proprietăţile electronice ale corpului solid, îşi găseşte pe deplin justificarea în dorinţa stabilirii unor corelaţii între fenomenele catalitice şi cele fizice, care să permită o interpretare unitară a faptelor observate experimental.

Cu toate acestea, găsirea unor clase de catalizatori noi, cu activitate şi selectivitate mai bună, a rămas pînă în zilele noastre una dintre preocupările principale ale majorităţii cercetătorilor din acest domeniu, iar metodele de investigaţie sînt diferite.

După M i t t a s c h, care a studiat catalizatorii pentru sinteza amoniacului, prin amestecarea a două componente *X* şi *Y*, pot rezulta cele 8 cazuri din figura 1, în care pe ordonată s-a reprezentat, la scară arbitrară, activitatea catalitică, iar pe abscisă compoziţia. Curbele *1* şi *2* reprezintă un simplu amestec fizic, activitatea catalitică a oricărei compoziţii fiind suma algebrică a activităţilor componentelor pure. Curbele *3*, *4* şi 5 denotă interacţiuni slabe între cele două componente, care pot duce la o mărire sau reducere a activităţii catalitice faţă de sumă. Cazurile *6* şi *7*, evident singurele de importanţă practică, prezintă abateri mari faţă de amestecul fizic, sugerînd o interacţiune de natură mai intimă între cele două componente. Această interacţiune determină o creştere a activităţii catalitice, care poate depăşi de zeci sau chiar sute de ori activitatea componentelor pure.

Curba *6* are maximumul situat în zona adaosurilor în cantităţi mici a componentei *X*, numită promotor, la *Y*. În cazul *7*, maximumul se găseşte la amestecuri în proporţii mari ale celor două componente; are loc deci un efect de coactivare [1].

Curba *8* este, de asemenea, de importanţă practică: aici componenta *X*, în cantităţi mici, are rol de promotor, pentru ca la amestecarea în proporţii mari să apară efectul de coactivare.

Mult timp creşterea activităţii catalitice a fost atribuită mai ales măririi suprafeţei superficiale a catalizatorilor, şi, acţionîndu-se în această direcţie, s-au obţinut contacte deosebit de active [2]. Numeroasele încercări experimentale efectuate după punerea la punct a tehnicii BET de determinare a suprafeţei superficiale a corpurilor solide a dus însă la rezultate contradictorii; nu s-a putut stabili un paralelism perfect între mărimea suprafeţei şi activitatea catalitică.

În ultimul timp efectul de promotor se interpretează prin prisma teoriei mecanismului electronic al catalizei; nu acelaşi lucru se poate spune însă şi în cazul coactivării, unde natura creşterii activităţii catalitice nu a putut fi mulţumitor explicată. Pînă acum s-a pus numai în evidenţă, prin determinări de structură la amestecuri binare de oxizi, în numeroase cazuri, apariţia fazei de spinel cu bună acti-

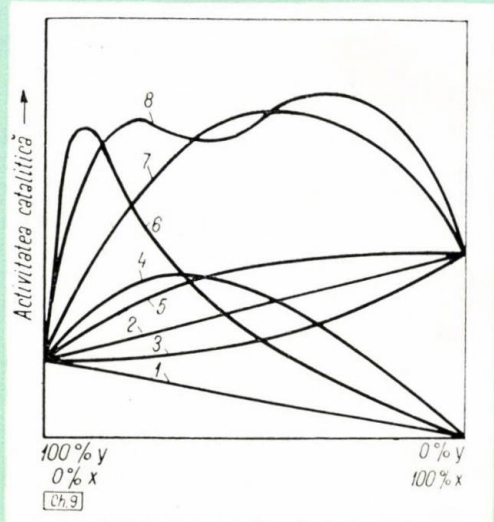


Fig. 1. Activitatea amestecurilor binare de catalizatori.

vitate catalitică, dar deocamdată aproape nu există material experimental în legătură cu schimbarea proprietăţilor catalitice în urma formării legăturilor chimice.

Pe linia unor astfel de preocupări, cercetările efectuate de autor, la început în legătură cu oxidarea catalitică în fază de vapori a benzenului, au condus la precizarea unei clase de catalizatori activi în reacţia de formare a ciclului furanic, care ulterior

s-au dovedit a avea o polivalenţă neaşteptată putînd fi utilizaţi cu rezultate bune nu numai în oxidări, dar şi în reacţii de dehidrogenare şi deshidratare.

În figura 2 sînt reprezentate grafic rezultatele obţinute în cazul oxidării benzenului la anhidridă maleică pe catalizatori constituiţi din amestecuri binare de oxizi metalici.

Componenta V_2O_5 este menţinută în toate compoziţiile încercate; au fost variate proporţia de amestecare şi a doua componentă, care a fost MoO_3 (curba *1*), WO_3 (curba *2*) şi UO_3 (curba *3*). În primele două cazuri se regăseşte alura curbei *7* din figura 1. Oxidul de uraniu are, pe lîngă efectul de coactivare, şi proprietăţi de promotor. Datele experimentale prezentate în figura 2 permit precizarea interesantă că efectul maxim de coactivare are loc pentru compoziţiile echimoleculare ale celor doi oxizi. În acest caz, formula generală a catalizatorilor se poate scrie sub forma $V_2O_5 \cdot MO_3$; ţinînd însă cont de împrejurarea că în condiţiile de lucru există posibilitatea reducerii parţiale a V_2O_5 [3], cît şi de rezultatele obţinute la determinarea structurii oxizilor de vanadiu şi molibden trataţi termic [3,4,5], compoziţia catalizatorilor este mai corect redată de formula: $V_2O_x \cdot MO_y$, în care $4 < x < 5$; $2 < y < 3$.

Pentru a ilustra activitatea şi polivalenţa remarcabilă a acestei clase noi de catalizatori, în tabela 1 sînt prezentate conversiile obţinute pe catalizatorul de $V_2O_5 \cdot MoO_3$, faţă de rezultatele maxime publicate în literatură la oxidarea benzenului la anhidridă

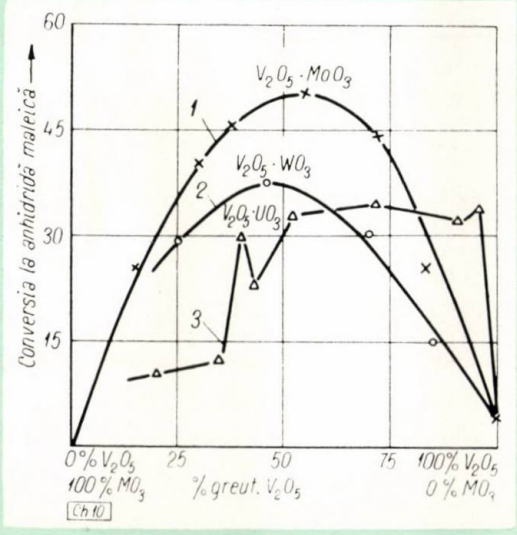


Fig. 2. Variaţia activităţii catalitice a amestecurilor binare de oxizi metalici $V_2O_5-MO_3$ în reacţia de oxidare a benzenului: *1*—M = Mo; *2*—M = W; *3*—M = U.

nitrili aromatici şi hidrogen, respectiv apă *. Conversiile sînt exprimate în procente faţă de cantitatea teoretică.

Catalizatorul de $V_2O_5 \cdot MoO_3$ dă rezultate bune în reacţia de oxidare a benzenului la anhidridă maleică. Se obţin randamente de 50%. Catalizatorul este sensibil la adaosuri în cantităţi mici, oxidul de argint determinînd, de exemplu, mărirea conversiei la 64,1% faţă de conversia maximă de 57,9% anhidridă maleică descrisă în literatură [11] pentru procesul în strat fix şi obţinută pe un catalizator de vanadiu-molibden, a cărui compoziţie se abate de la proporţia echimoleculară, şi cu adaosuri de oxid de cobalt.

Rezultate bune se obţin şi în cazul oxidării *o*-xilenului la anhidridă ftalică (48,1%) fără a se ajunge însă la valoarea de 61,7% obţinută pe V_2O_5 topit [12].

Pe un catalizator de pentoxid de vanadiu cu o porozitate potrivită, netratat termic, au fost obţinute conversii la anhidridă ftalică de 61,5%, comparabilă cu cele mai bune rezultate descrise în literatură [12, 13].

La oxidarea *m* şi *p*-xilenului, catalizatorul de $V_2O_5 \cdot MoO_3$ s-a dovedit superior catalizatorilor descrişi în literatură [13], obţinîndu-se un randament de 37,5%, respectiv 37,8%, anhidridă maleică. În cazul oxidării amestecului de xileni cu compoziţia meta 50%, orto 25% şi para 15%, se obţine un amestec de acid ftalic şi maleic cu un randament de 41,9%, mult superior celui de 18,2% descris de Parks şi Allard [14].

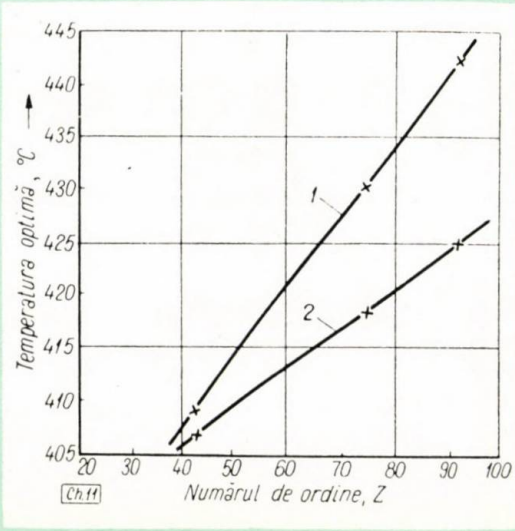


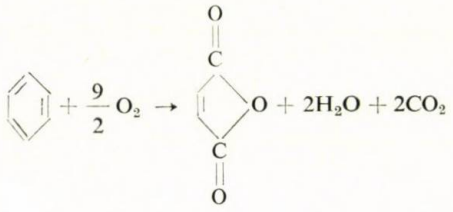
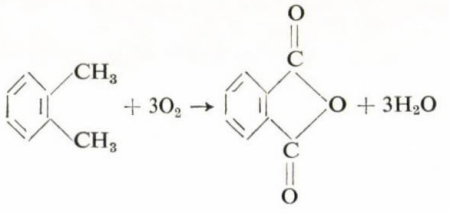
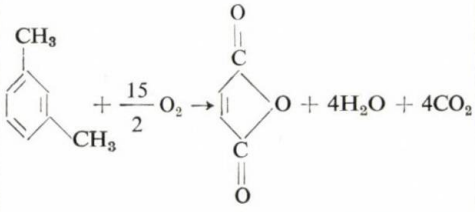
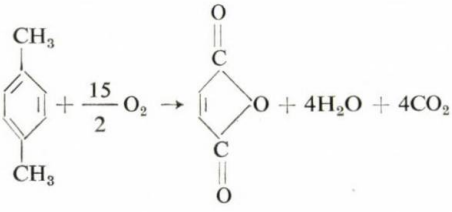
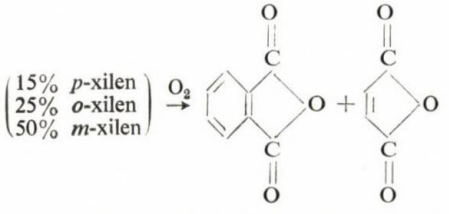
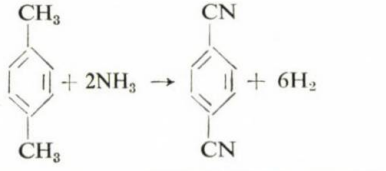
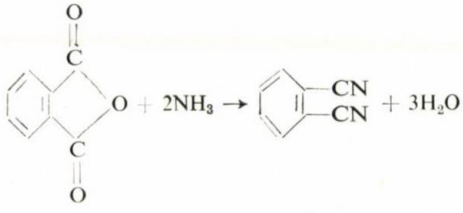
Fig. 3. Variaţia temperaturii optime în funcţie de numărul de ordine Z al elementului necomun M:
1 — oxidarea benzenului; *2* — oxidarea *o*-xilenului.

maleică, a *o*-xilenului la anhidridă ftalică, a *m*- şi *p*-xilenului la anhidridă maleică şi a unui amestec de 25% *o*-xilen, 15% *p*-xilen şi 50% *m*-xilen, cu obţinerea unui amestec de anhidridă maleică şi ftalică; de asemenea, la reacţiile de condensare a hidrocarburilor aromatice metilsubstituite şi a anhidridei ftalice cu amoniac, rezultînd ca produşi de reacţie

Rezultate bune au fost obţinute şi în reacţiile de condensare ale hidrocarburilor aromatice metilsubstituite cu amoniac, care pot fi considerate ca reacţii de dehidrogenare. Dinitrilul acidului tereftalic

* Datele din figura 2 şi cele din coloanele 3 şi 4 ale tabelei 1 sînt obţinute de autor [6, 7, 8, 9]. La problema nitrililor au mai colaborat I. Iorga, E. Colev şi I. Boc [10].

Tabela 1

Nr.	Reacția	Catalizator	Conversia, %	Date de literatură		
				Catalizator	Conversia, %	Literatura
1	2	3	4	5	6	7
1		$V_2O_5 \cdot MoO_3$ 1 : 1	50,2	$V_2O_5 + MoO_3 + Co_2O_3$	57,9	[11]
		$V_2O_5 \cdot MoO_3 + Ag_2O$	64,1	38,9 + 16,64 + 2,8		
2		$V_2O_5 \cdot MoO_3$ 1 : 1	48,1	$V_2O_5 + MoO_3$	39,5	[12]
		V_2O_5	61,5	V_2O_5 topit	60–61,7	[13]
3		$V_2O_5 \cdot MoO_3$ 1 : 1	37,5	$V_2O_5 + MoO_3 + Co_2O_3$	22,3	[13]
4		$V_2O_5 \cdot MoO_3$ 1 : 1	37,8	$V_2O_5 + MoO_3$	16,2	[13]
5		$V_2O_5 \cdot MoO_3$ 1 : 1	41,9	V_2O_5/Alfrax	18,2	[14]
6		$V_2O_5 \cdot MoO_3$ 1 : 1	75,0	MoO_3	5–10	[15]
7		$V_2O_5 \cdot MoO_3$ 1 : 1	75,0	Oxizi metalici silicagel fosfați	60–75	[16] [17]
		$V_2O_5 \cdot ThO_2$ 1 : 1	94,0	Bauxită aluminosilicați	90–91	[18] [19]

se formează pe catalizatorul de $V_2O_5 \cdot MoO_3$ cu un randament de 75% din *p*-xilen și amoniac, depășind cu mult rezultatele de 5—10% indicate în cîteva patente și obținute pe catalizatori de dehidrogenare tipici, ca oxidul de nichel sau oxidul de molibden [15].

Catalizatorul de $V_2O_5 \cdot MoO_3$ prezintă activitate comparabilă cu catalizatori de deshidratare ca: fosfați metalici, silicagel [17] în reacția de condensare a amoniacului cu anhidridă ftalică. Se formează în acest caz *o*-ftalodinitril cu randament de 75%. Reacția decurge mai bine încă pe un catalizator de $V_2O_5 \cdot ThO_2$, în care amestecul de oxizi este luat, de asemenea, în proporție echimoleculară. Randamentele de 92—95% sînt comparabile cu rezultatele descrise în literatură pentru catalizatori de bauxită [18] și aluminosilicați sintetici [19].

Reprezentarea grafică a unei mărimi care exprimă proprietățile catalitice, ca temperatura optimă în funcție de un parametru legat de structura electronică — în cazul nostru numărul de ordine Z al elementului necomun M pentru catalizatorii cu formula $V_2O_5 . MO_3$ —, a dus, atît în cazul oxidării benzenului [6] cît și a *o*-xilenului [8], la relații simple.

După cum rezultă din figura 3, temperatura optimă este o funcție liniară de numărul de ordine Z din tabloul periodic al elementelor al lui Mendeleev pentru atomul M. Curba *1* se referă la oxidarea benzenului, curba *2* la oxidarea *o*-xilenului. Panta mai mică a dreptei *2* am pus-o în legătură cu activitatea foarte bună a V_2O_5 pur în reacția de oxidare a *o*-xilenului, influența elementului M fiind în acest caz mult diminuată.

Acest rezultat poate fi considerat ca un argument în sprijinul mecanismului electronic al catalizei pe aceste contacte. De altfel, numai printr-un asemenea mecanism se poate explica și sensibilitatea catalizatorului $V_2O_5 \cdot MoO_3$ la adaosurile în cantități mici ale elementelor străine [9].

Concluzii

Aplicarea principiilor clasice stabilite la începutul dezvoltării catalizei și a ultimelor concluzii teoretice, legate de mecanismul electronic al catalizei, a dus în cazul nostru la precizarea unei clase de catalizatori cu o polivalență remarcabilă, utilizabili în reacții principial diferite, ca: oxidări, dehidrogenări și deshidratări și care în majoritatea cazurilor s-au dovedit a avea o activitate mai bună decît contactele specifice fiecărei reacții în parte.

Aplicarea în producție a acestor catalizatori ar determina dezvoltarea pe o linie nouă a industriei petrochimice din țara noastră, cu obținerea simplă a unor produși de mare interes pentru industria materialelor plastice, fibrelor sintetice și, în general, pentru industria organică de sinteză, contribuind prin aceasta la traducerea în viață a hotărîrilor Congresului al III-lea al P.M.R.

Bibliografie

1. Jabrova G. M., Uspehi himii, 1951, XX, nr. 4, pag. 450.
2. Langenbeck W., Aktiwierung als Kernproblem der Katalyse, Akad. Verlag Berlin, 1956.
3. Smard G. L., Steger J. F., Arnott R. J., Ind. Eng. Chem., 1957, vol. 47, pag. 7.
4. Berkovitz J., Chupka W. A., Inghram M. G., J. Chem. Phys., 1957, vol. 27, pag. 87.
5. Kihlborg L., C.A., 1960, vol. 54, 10484 *c*.
6. Pop Gr., Studii și Cercet., St. Chimice, Acad. R.P.R., Baza Timișoara, 1959, VI, vol. 3—4, pag. 135.
7. Pop Gr., Idem 1960, VII, vol. 3—4, pag. 612.
8. Pop Gr., Idem, 1961, VIII, vol. 1—2, pag. 138.
9. Pop Gr., Idem, 1961, VIII, vol. 1—2, pag. 145.
10. Pop Gr., Iorga I., Idem, 1960, VII, vol. 3—4, pag. 614; Pop Gr., Colev E., Boc. I. Idem, 1961, VIII, vol. 1—2, pag. 151.
11. Bhattacharyya S. K., Venkataramann N., J. App. Chem. 1958, vol. 8, pag. 728.
12. Joffe I. I., Vop. him. kin. i reakt. sposob., Akad. Nauk. SSSR, Moscova, 1955.
13. Bhattacharyya S. K., Gulati B., Ind. Eng. Chem., 1958, vol. 50, pag. 1719.
14. Parks W. G., Allard C. E., Ind. Eng. Chem., 1939, vol. 31, pag. 1162.
15. Suvorov B. V. și colab., Him. i him. tehn. 1959, II, vol. 4, pag. 617; Marisic, Denton, Bishop, Patent S.U.A. 2450677; Naoya Kominami, Hideaki Hiri, J. Chem. Soc. Japan, 1958, vol. 61, pag. 1312.
16. Patent S.U.A. 2203861; patent francez 766944.
17. Patent elvețian 205159; patent brit. 526234; patent brit. 515192; patent francez 847296.
18. FIAT final reports 1313; BIOS 986, 1948, vol II, pag. 377.
19. Dobrovolski S. V., Gofmeister K. K., Lamehov P H., Him. prom., 1958, vol. 8, pag. 458.

Un procedeu de regenerare a clorului din acid clorhidric, al cărui stadiu de experimentare nu este atît de avansat ca în cazul procedeului electrolitic, constă în oxidarea acidului clorhidric la o temperatură de sub 80°C cu ajutorul acidului azotic, cu formare de clor, bioxid de azot și apă. De fapt, ca agent oxidant se folosește un amestec sulfonitric care — în condițiile unui control precis al operațiilor — permite evitarea formării ca subprodus a clorurii de nitrosil, a cărei prezență creează probleme grele de coroziune și de separare. Din reactor, gazele degajate — clorul și bioxidul de azot — sînt trecute, pe la partea superioară, printr-un turn de uscare și apoi introduse într-o coloană de fracționare care funcționează sub o presiune de 5,5 at. În aceste condiții, clorul se separă pe la partea superioară a coloanei, cu o puritate de 99,9%, în timp ce bioxidul de azot este recuperat sub formă lichidă pe la baza coloanei, de unde este trimis într-o instalație de regenerare. În această instalație, bioxidul de azot este oxidat și absorbit în apă, regenerîndu-se astfel acidul azotic. Amestecul de acizi azotic și sulfuric, care servește ca agent de oxidare a acidului clorhidric, se diluează cu apă în timpul reacției, așa încît el trebuie supus concentrării pentru a putea fi refolosit, după ce a fost în prealabil amestecat cu acidul azotic regenerat. Pentru o producție de o tonă clor pe zi, la nivel de stație pilot, reactorul de oxidare a acidului clorhidric este o simplă coloană verticală, cu o capacitate de 560 l, iar coloana de fracționare a clorului de bioxidul de azot are un diametru de 180 mm și o înălțime de 3,35 m. Conform unor calcule orientative, investițiile necesare pentru o instalație cu o capacitate de producție anuală de 33 000 t clor, sînt apreciate la circa 23 000 ruble/t clor produsă zilnic, valoare foarte apropiată de cea a procedeului electrolitic. În ceea ce privește însă prețul de cost al unei tone de clor, prin oxidare chimică, el revine la aproximativ 27 ruble/t față de 35 ruble/t realizat prin procedeul electrolitic, ceea ce apare avantajos.

În ceea ce privește consumurile specifice de materii prime și de utilități, pe tona de clor, ele sînt următoarele:

— abur la presiunea de 20 at	2 160 kg;
— energie electrică	1 472 kWh;
— apă de răcire	170 m^3;
— acid sulfuric	54 kg;
— acid azotic	45 kg.

CHIMIZAREA AGRICULTURII ÎN LUMINA PROGRAMULUI P.C.U.S.

S. Benari

Congresul al XXII-lea al P.C.U.S., care a avut loc la Moscova între 17 și 29 octombrie 1961, a trasat sarcini concrete industriei chimice pentru a veni în sprijinul agriculturii.

Așa cum a arătat tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej, în darea de seamă a delegației P.M.R. la cel de-al XXII-lea Congres al P.C.U.S., « *Însemnătatea istorică mondială a Congresului al XXII-lea al P.C.U.S. decurge din faptul că el a adoptat pentru prima oară în istoria gîndirii marxiste programul științific fundamentat al construirii societății comuniste. Întregul mers al istoriei mondiale arată ce drum uriaș au străbătut ideile comunismului: o concepție considerată utopică a fost transformată în știință și apoi a devenit o realitate întruchipată în sistemul mondial socialist, concretizînd acum, prin Programul P.C.U.S., imaginea lumii de mîine.*

Caracteristic pentru dezvoltarea U.R.S.S. în acești ani este sistemul accelerat al construcției comuniste. Creșterea volumului producției industriale cu aproape 80%, importantele depășiri ale sarcinilor septenalului, sporirea producției agricole în ultimii cinci ani cu 43% față de perioada celor cinci ani precedenți arată cu ce forță colosală s-a dezvoltat economia U.R.S.S., ce posibilități nelimitate creează socialismul și comunismul pentru creșterea forțelor de producție.

Victoria asupra capitalismului, în sfera hotărîtoare a activității umane — sfera producției materiale —, va fi repurtată în viitorul apropiat de către țările socialiste datorită superiorității sistemului de dezvoltare economică, cheia de boltă a întrecerii dintre cele două sisteme».

O condiție obligatorie pentru construirea societății comuniste este crearea, pe lîngă o măreață industrie, a unei agriculturi multilateral dezvoltată și de înaltă productivitate.

În Proiectul de Program al P.C.U.S. se prevede mărirea volumului total al producției agricole, în următorii 10 ani, de 2,5 ori, iar în 20 de ani de 3,5 ori. Uniunea Sovietică va întrece în primii zece ani Statele Unite ale Americii în produsele de bază ale agriculturii, calculate pe fiecare locuitor.

În Programul P.C.U.S. sînt arătate căile concrete care duc la avîntul măreț al forțelor productive ale agriculturii. Pentru asigurarea unei recolte stabile mărite, în continuă creștere, și pentru îngrădirea efectelor provocate de forțele întîmplătoare ale naturii, s-a trasat drept sarcină, o dată cu alte măsuri, în scopul măririi fertilității solului, chimizarea multilaterală și continuă a agriculturii. În acest fel se vor satisface pe deplin cerințele agriculturii în îngrășăminte minerale, mijloace chimice de combatere a dăunătorilor plantelor și alte produse necesare.

La consfătuirea de la Novosibirsk din 26 noiembrie 1961, tovarășul N. S. Hrușciov a arătat importanța îngrășămintelor minerale și organice pentru ridicarea producției agricole, scoțînd în evidență contribuția industriei chimice la dezvoltarea agriculturii, și a combătut sistemul de ierburi perene al lui Viliams, care a dus la subaprecierea îngrășămintelor organice și minerale și, ca urmare, la rămînerea în urmă a agriculturii, și în special a recoltelor de cereale.

Industria sovietică de îngrășăminte are perspective uriașe. Această industrie va produce, în anul 1965, 31 milioane t îngrășăminte (marfă), adică de aproximativ trei ori mai mult decît în anul 1960, ocupînd astfel primul loc în lume și depășind producția S.U.A.

Îngrășămintele cu azot au un rol însemnat în mărirea recoltelor, creșterea rapidă a producției acestor îngrășăminte fiind asigurată prin introducerea unei tehnologii avansate. Pentru scurtarea termenelor de construcție a uzinelor și pentru reducerea prețului de cost al amoniacului, colectivele institutelor de cercetări științifice și proiectare ale Comitetului de Stat pentru Chimie au propus unificarea clădirilor și instalațiilor, mărirea agregatelor tehnologice și reunirea unor producții separate. De exemplu, Institutul de stat pentru industria azotului (GIAP) a comasat, la o întreprindere nou construită, într-un singur corp de clădiri, întreaga uzină, adică producția de amoniac, sinteza ureei, a acidului azotic diluat și a azotatului de amoniu. Prin aceasta s-a micșorat mult volumul clădirii și s-au redus investițiile specifice.

Colectivele din institute și întreprinderi caută și folosesc rezervele pentru mărirea producției de îngră-

şăminte minerale peste sarcinile prevăzute în planul septenal. Una dintre aceste rezerve este producţia de îngrăşăminte cu azot după o schemă redusă. O altă cale este fabricarea îngrăşămintelor lichide cu azot, şi în special a apei amoniacale.

Producţia de îngrăşăminte cu fosfor va creşte într-un ritm foarte rapid. De asemenea, va creşte producţia de concentrate din apatită şi din fosforite de Kara-Tau. Pentru mărirea producţiei de îngrăşăminte cu fosfor şi reducerea preţului de cost, se va folosi pe scară largă procedeul electrotermic pentru fabricarea acidului fosforic; prin aceasta preţul de cost al superfosfatului concentrat va scădea cu aproximativ 50%.

Producţia de îngrăşăminte cu potasiu este în plină dezvoltare şi va creşte datorită zăcămintelor de săruri de potasiu, mai ales ale acelor din noile zăcăminte descoperite. Procedeele noi de fabricare elaborate de GIPROCHIM permit reducerea investiţiilor pe tona de săruri potasice aproape de două ori.

În problema protecţiei plantelor, în Uniunea Sovietică s-a acordat un sprijin deosebit dezvoltării producţiei de substanţe fitofarmaceutice. Cercetările asupra noilor produse se efectuează pe scară largă mai ales de către Institutul unional pentru protecţia plantelor (VIZR), Institutul de cercetări ştiinţifice pentru îngrăşăminte şi insectofungicide (NIUIF), precum şi de către numeroase institute departamentale şi staţiuni experimentale.

După calculele diferiţilor cercetători, prin folosirea preparatelor chimice pentru protecţia plantelor, fiecare rublă cheltuită în acest scop duce la o salvare a recoltei în valoare de 5—300 de ruble, în funcţie de obiectul aplicării. Astfel, de exemplu, fiecare rublă cheltuită pentru combaterea dăunătorilor sfeclei de zahăr în condiţiile R.S.S.U. dă un profit net de 18 ruble, prin aplicarea a numai 1 kg mercaptofos la hectar; pentru combaterea complexului de dăunători ai bumbacului, s-a reuşit obţinerea unui spor de recoltă de cel puţin trei chintale bumbac brut la hectar etc.

Astfel se explică ponderea deosebită pe care o are dezvoltarea industriei acestor produse în cadrul industriei chimice a U.R.S.S.

★

Programul P.C.U.S. reprezintă şi pentru ţara noastră întruchiparea propriului său viitor luminos; el răsună pentru oamenii muncii ca o chemare la muncă şi luptă pentru desăvîrşirea construcţiei socialiste şi crearea condiţiilor de trecere treptată la construirea comunismului în R.P.R.

Principalele învăţăminte ale construcţiei socialiste şi comuniste, subliniate la Congresul al XXII-lea al P.C.U.S., evidenţiază justeţea liniei politice a Partidului trasată de Congresul al III-lea al P.M.R., al cărei obiectiv fundamental este dezvoltarea bazei tehnico-materiale a socialismului, creşterea accelerată a forţelor de producţie ale ţării, încheierea procesului de făurire a relaţiilor de producţie socialiste în întreaga economie a ţării noastre.

Directivele celui de-al III-lea Congres al P.M.R. pentru dezvoltarea economiei naţionale pe anii 1960—1965 prevăd ca industria chimică să se dezvolte într-un ritm susţinut, asigurînd valorificarea superioară a resurselor naturale ale ţării. Producţia globală a industriei chimice va creşte, conform directivelor, de 3,5 ori în 1965 faţă de 1959.

În cadrul industriei chimice, industria chimică de bază, respectiv industria acidului sulfuric, acidului azotic, amoniacului şi a îngrăşămintelor chimice, ocupă un loc important. Producţia industriei acidului sulfuric, materie primă de bază pentru fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor, a crescut de la 28 000 t în 1948 la 226 000 t în 1960. Instalaţiile noi realizate la Copşa-Mică şi Năvodari sînt la nivelul tehnicii mondiale, complet mecanizate şi cu un înalt grad de automatizare.

Industria de îngrăşăminte s-a dezvoltat continuu pentru a putea sprijini agricultura în sarcinile pe care le are de a mări producţia la hectar. Mărirea substanţială a producţiei de îngrăşăminte a fost posibilă prin punerea în funcţiune a uzinelor de la Năvodari şi Valea Călugărească pentru superfosfaţi şi a secţiilor de azotat de amoniu de la Făgăraş şi Oraşul Victoria. În cursul anului 1960 a intrat în funcţiune grupul nou de azot de la Combinatul chimic Făgăraş cu secţiile de amoniac, acid azotic şi azotat de amoniu.

Dezvoltarea industriei îngrăşămintelor cu azot se va realiza prin punerea în funcţiune a patru mari unităţi noi la Roznov, Tîrgu-Mureş, Craiova şi Oraşul Victoria. La aceste combinate se va produce azotat de amoniu şi uree, îngrăşământ concentrat. Producţia de îngrăşăminte cu azot planificată pentru anul 1965 este de 280 000 t de azot.

Unităţile noi de îngrăşăminte cu azot se vor construi la nivelul tehnic cel mai ridicat şi vor fi dotate cu instalaţii de mecanizare şi automatizare.

Producţia de îngrăşăminte cu fosfor va ajunge pînă în anul 1965 la 220 000 t P_2O_5, sub formă de superfosfat simplu şi concentrat. Dezvoltarea acestei producţii se va realiza în trei centre dintre care în prima etapă la Năvodari.

În afară de aceste sortimente, se fac pregătiri pentru realizarea unei producţii de îngrăşăminte complexe binare şi ternare concentrate, ca: fosfaţi de amoniu şi îngrăşăminte N-P-K. Aceste îngrăşăminte prezintă mari avantaje economice faţă de îngrăşămintele simple, atît din punct de vedere tehnico-economic cît şi din punctul de vedere al eficacităţii agronomice.

De asemenea, se acordă atenţie şi fabricării de îngrăşăminte lichide cu azot şi complexe. Astfel, cercetările se îndreaptă spre fabricarea carboamoniacaţilor, pentru a căror preparare se va folosi bioxidul de carbon rezidual de la industria azotului. La fabricarea îngrăşămintelor complexe lichide se va utiliza acidul fosforic fabricat pe cale umedă, fosfaţii de amoniu şi sărurile de potasiu. Uzinele noi de îngrăşăminte vor fi amplasate în centrele mari consumatoare de îngrăşăminte, industrializîndu-se astfel noi regiuni ale ţării şi eliminîndu-se transportul costisitor pe distanţe mari.

Industria noastră chimică trebuie să livreze agriculturii toate substanţele chimice necesare pentru

combaterea dăunătorilor plantelor; aceste substanțe trebuie să posede o toxicitate mărită pentru dăunători și o nocivitate redusă pentru plantele și animalele folositoare. Conform hotărîrilor Congresului al III-lea al P.M.R., în anul 1965 se vor produce 26 000 t de substanțe fitofarmaceutice (substanță activă), din care 10 000 t de insecticide, 15 000 t de fungicide și 1 000 t de ierbicide.

Pentru realizarea acestei sarcini, în afară de secțiile existente la Uzinele chimice Turda, Combinatul chimic «Karl Marx», Uzinele «9 Mai», au fost puse în funcțiune noi secții de substanțe fitofarmaceutice la Combinatul chimic Borzești.

La Combinatul chimic Făgăraș, se va fabrica insecticidul dibutox, folosit la combaterea păduchelui San-José.

Se cercetează totodată, pentru evitarea imunizării și producerii de specii rezistente, folosirea insecticidelor sistemice, precum și a celor organofosforice, care exercită o acțiune complexă asupra dăunătorilor.

S-au pus, de asemenea, la punct procesele de fabricare a substanțelor fitofarmaceutice pentru înlocuirea sulfatului de cupru folosit împotriva manei la vița de vie (carbadinul și permidinul).

Un mare aport la dezvoltarea științifică și tehnică în domeniul chimiei în sprijinul agriculturii îl are și strînsa colaborare tehnico-științifică dintre țările socialiste. Avîntul tehnico-economic al fiecărei țări și realizarea programelor ample de dezvoltare economică se răsfrîng multilateral asupra colaborării tuturor țărilor lagărului socialist.

Pe baza relațiilor de colaborare tehnico-științifică, țara noastră a primit și primește un puternic sprijin din partea Uniunii Sovietice și a celorlalte țări prietene. Legăturile directe create între institutele de cercetări din țara noastră și institutele similare din U.R.S.S. și din celelalte țări socialiste, în ceea ce privește schimbul de experiență și documentațiile de specialitate, contribuie la dezvoltarea științei chimice și la aplicarea realizărilor ei în industria noastră.

★

Partidul Muncitoresc Romîn acordă cea mai mare atenție dezvoltării industriei chimice. În țara noastră există toate condițiile pentru dezvoltarea ei puternică și rapidă, și producția chimică, care se va realiza în următorii 15 ani, va situa țara noastră în rîndul statelor cu cel mai înalt nivel de producție, calculat pe fiecare locuitor.

Marile combinate care se înalță și se vor înălța în diferite regiuni ale țării, dotate cu tehnica cea mai modernă, vor asigura fabricarea, în condiții economice optime, a unei mari varietăți de produse chimice necesare tuturor ramurilor de activitate ale economiei naționale, și în special agriculturii noastre.

Bibliografie

1. *** : Programul P.C.U.S. adoptat la al XXII-lea Congres al P.C.U.S.
2. Hruşciov, N. S.: Cu privire la programul P.C.U.S., Editura politică, Bucureşti, 1961.
3. Hruşciov, N. S.: Cuvîntare rostită la Novosibirsk. În: «Scînteia» nr. 5364 din 30.11.1961.
4. Gheorghiu-Dej, Gh.: Dare de seamă a delegației P.M.R. la cel de-al XXII-lea Congres al P.C.U.S. În: «Scînteia» nr. 5971 din 07.12.1961.
5. Feodorov, V.: Chimizarea agriculturii și industria. În: «Ekonomiceskaia Gazeta», nr. 2 din 14.03.1961.
6. Sokolov, A. V.: Chimizarea agriculturii, sarcină importantă a științei. În: «Vestnik Akad. S.S.S.R.», nr. 2, 1960, p. 32–35.
7. Florescu, M.: Perspectivele industriei chimice în etapa desăvîrșirii socialismului. În: «Lupta de clasă», nr. 9, septembrie 1960, p. 40–52.
8. Florescu, M.: Dezvoltarea industriei chimice în planul de șase ani. În: Rev. Chim., 11, nr. 8, 1960, p. 433–440.
9. Melnikov, N. N.: Direcțiile principale de dezvoltare a industriei și de aplicare a mijloacelor chimice de protecție a plantelor. În: «Jurnal vsesokuznogo him. obsc. im D. I. Mendeleeva», nr. 3, 1960.

Fungicide organice

Apariţia compuşilor organici ca fungicide a făcut posibilă extinderea tratamentelor chimice pentru prevenirea şi combaterea bolilor şi virozelor plantelor faţă de care fungicidele anorganice larg folosite — sulful şi produsele pe bază de cupru — nu sînt eficace. Problema economisirii cuprului nerecuperabil a stimulat de asemenea introducerea de fungicide organice [1] în protecţia plantelor.

Fungicidele organice au fost utilizate în special după cel de-al doilea război mondial şi producţia lor este în continuă dezvoltare. Astfel, în S.U.A., consumul de sulfat de cupru folosit pentru combaterea bolilor plantelor s-a redus în 1957 de peste trei ori în comparaţie cu anul 1950, iar consumul de fungicide organice a crescut de circa şase ori [2]. Printre cele mai vechi fungicide organice intrate în uz se citează derivaţii tiuramului şi ditiocarbamaţii [1].

Tetrametiltiuramdisulfura se prepară prin oxidarea — de exemplu cu HNO_2 — a acidului dimetilditiocarbamic [3], obţinut la rîndul său din dimetilamină şi sulfură de carbon, în prezenţă de hidroxid de sodiu. În acelaşi timp, acidul dimetilditiocarbamic constituie un intermediar pentru obţinerea unor preparate fungicide ca: Ziram, Ferbam etc. Relaţiile structurale între tiuram şi dimetilditiocarbamaţi sînt redate în formula (I).

Tiuramul (*a*) este eficace faţă de numeroase boli criptogamice, ca: rapănul merilor, mana viţei de vie, mana cartofilor, diverse putregaiuri etc., dar activitatea sa fungicidă este mai slabă decît a altor fungicide obţinute mai recent. Cea mai largă utilizare a Tiuramului este în tratarea seminţelor de cereale, legume şi alte plante agricole [4]. De asemenea, el are acţiune asupra făinării [5].

În ultimul timp au apărut preparate complexe de Tiuram cu sulf şi cu alte fungicide posedînd activitate superioară pentru stropiri preventive faţă de mai multe boli criptogamice.

Sarea de zinc a acidului dimetilditiocarbamic (Ziram) se obţine prin precipitarea acidului dimetilditiocarbamic dintr-o soluţie de acid acetic 10% cu sulfat de zinc sau clorură de zinc (*b*). Dintre sărurile acidului dimetilditiocarbamic, sarea de zinc, în amestec, în special, cu oxiclorură de cupru sau cu fungicide pe bază de mercur, este utilizată cu succes în pomicultură şi viticultură. Preparatele de dimetilditiocarbamat de zinc ca atare sînt în general inferioare zemii bordeleze şi altor fungicide organice [6].

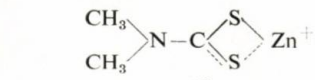
Dimetilditiocarbamatul de fier (Ferbam) se utilizează în livezi şi culturile de plante ornamentale; se foloseşte în special pentru prevenirea rapănului la meri [1]. Prepararea acestuia se face ca şi în cazul sării de zinc, folosind $FeCl_3$.

Cu privire la structura sărurilor acidului dimetilditiocarbamic s-a stabilit că acestea au o structură de complex chelat [7]. Astfel, în soluţii foarte diluate predomină complexul (I), iar în soluţii concentrate complexul (II), după cum arată măsurătorile spectro-

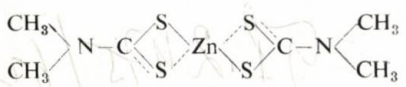
A. VELNICERIU

DIRECŢIILE DE DEZVOLTARE A MIJLOACELOR CHIMICE DE PROTECŢIE A PLANTELOR ÎN R.P.R.

fotometrice în ultraviolet [7]:



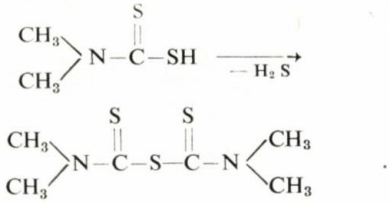
(I)



(II)

Sub aspect biologic existența acestor complexe poate avea importanță atît la fabricarea produselor respective, cît și la prepararea acestora în vederea stropirii.

Schema tehnologică de fabricare a Tiuramului și ditiocarbamaților (fig. 5) constă în următoarele: în reactorul *1* se introduce soluția apoasă de dimetilamină din vasul de măsură *3*; apoi, după răcire la 0°C, se introduce treptat din vasul de măsură *4* un exces de circa 10% sulfură de carbon. În continuare se introduce din vasul de măsură *2* soluția de hidroxid de sodiu 10%, menținînd temperatura în intervalul 0—5°C. După agitarea amestecului încă două ore, se filtrează prin filtrul 5; apoi soluția de dimetilditiocarbamat de sodiu se trece în reactorul *6*, unde se menține la 0—5°C, prin introducere de gheață. Din vasul de măsură *7* se trece în reactorul *6* soluția de nitrit de sodiu (0,5 moli $NaNO_2$ față de 1 mol dimetilamină); se introduce un curent de aer și se adaugă din vasul de măsură *8* soluția de H_2SO_4 10%, pînă la reacție acidă față de hîrtia indicator Congo. În timpul acestor operații se menține temperatura în intervalul 0—5°C. Dacă temperatura, atît la condensarea dimetilaminei cu sulfura de carbon, cît și la oxidare depășește limita superioară prescrisă, are loc o degajare de hidrogen sulfurat cu formare de tetrametiltiuram-monosulfură, a cărei prezență coboară punctul de topire al produsului finit:



După terminarea oxidării, suspensia de Tiuram din reactorul *6* se trece pe filtrul *9*, unde se spală cu apă pînă la reacție neutră, după care se usucă în uscătorul *10*, la temperatura de 50°C.

Pentru obținerea dimetilditiocarbamatului de zinc, soluția de dimetilditiocarbamat de sodiu, trecută după filtrare pe filtrul 5 în reactorul *6*, se neutralizează cu soluție de acid acetic 10% din vasul de măsură *11*; apoi se adaugă sub agitare treptată soluția de $ZnCl_2$ 10% din vasul de măsură *12*. În continuare, se filtrează pe filtrul *9* și se usucă în uscătorul *10*.

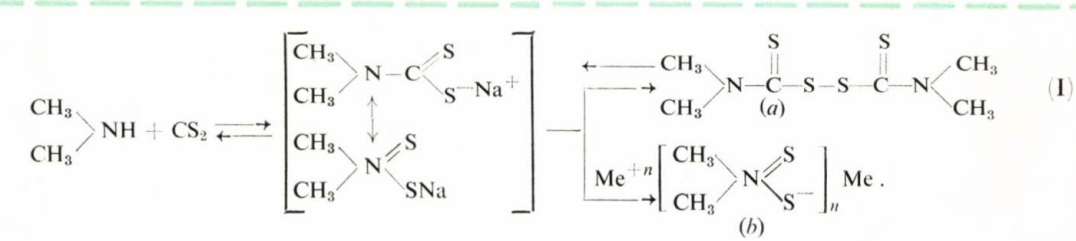
Obținerea dimetilditiocarbamatului de fier este similară cu cea a sării de zinc, cu excepția că în loc de $ZnCl_2$ se adaugă treptat din vasul de măsură *13* soluție de $FeCl_3$ 10%.

Oportunitatea fabricării sărurilor acidului ditiocarbamic trebuie considerată în legătură cu obținerea și utilizarea Tiuramului ca agent de tratare a semințelor și ca pulbere umectabilă complexă, în special cu sulf.

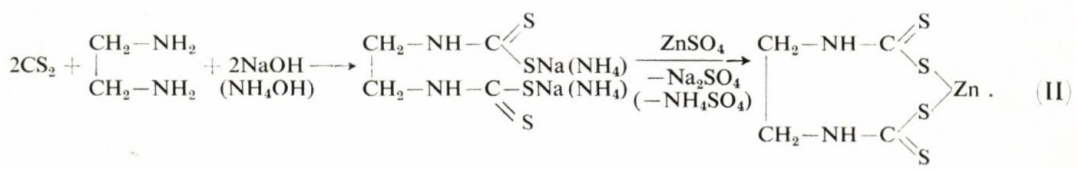
În ultimii ani, sărurile acidului etilenbisditiocarbamic se utilizează pe scară din ce în ce mai mare în viticultură și pomicultură. Cel mai important compus este sarea de zinc (Zineb, Dithane, Novozir, Carbadin) [1]. Zinebul este cel puțin la fel de eficace ca și zeama bordeleză, dar durata de acțiune este inferioară acesteia [5, 6]. Zinebul exercită o acțiune stimulatoare asupra vegetației, mărind recolta de fructe și îmbunătățind calitatea acestora [6]. Ca înlocuitor parțial (pînă la 2/3) al sulfatului de cupru în viticultură, Carbadinul are un rol important în economisirea cuprului nerecuperabil [11]. Sub formă de amestec complex cu sulf se poate realiza concomitent protecția atît a viței de vie împotriva manei și a făinării, cît și a mărului împotriva rapănului și a făinării; de asemenea, pagubele produse de acarieni sînt limitate, datorită sulfului.

Obținerea Zinebului se face în două faze succesive [9, 10], constînd din reacția sulfurii de carbon cu etilendiamină în mediu de hidroxid de sodiu sau amoniu, cu formare de etilenbisditiocarbamat de sodiu, respectiv de amoniu solubil, urmată de precipitarea sării de zinc cu sulfat sau clorură de zinc, conform reacțiilor redate în formula (II).

Schema tehnologică de fabricare (fig. 6) constă din următoarele: în reactorul *1* se introduce soluția apoasă de hidroxid de sodiu 40% din vasul de măsură *4*, apoi, sub agitare, etilendiamina din vasul de măsură *3*. Continuînd agitarea se picură apoi



(I)



(II)

Fig. 5. Schema tehnologică de fabricare a Tiuramului și ditiocarbamaților:

1 — reactor; *2* — vas de măsură NaOH 10%; *3* — vas de măsură soluție $NH(CH_3)_2$; *4* — vas de măsură de soluție CS_2; *5* — filtru; *6* — reactor; *7* — vas de măsură soluție $NaNO_2$; *8* — vas de măsură soluție H_2SO_4 10%; *9* — filtru; *10* — uscător; *11* — vas de măsură soluție CH_3COOH 10%; *12* — vas de măsură soluție $ZnCl_2$ 10%; *13* — vas de măsură soluție $FeCl_3$ 10%.

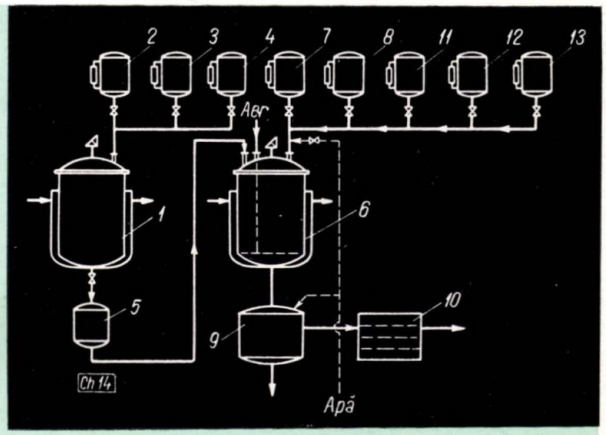
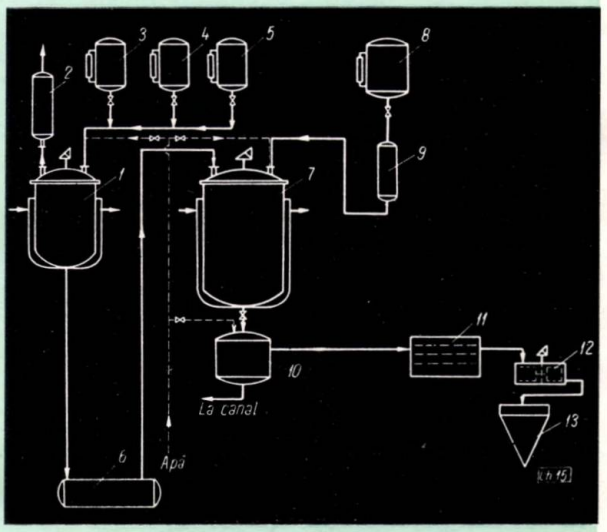


Fig. 6. Schema tehnologică de fabricare a Zinebului:

1 — reactor; *2* — răcitor; *3* — vas de măsură etilendiamină; *4* — vas de măsură soluție NaOH 40%; *5* — vas de măsură soluție CS_2; *6* — rezervor; *7* — reactor; *8* — vas de măsură soluție $ZnSO_4$ 25%; *9* — preîncălzitor; *10* — filtru; *11* — uscător; *12* — colergang; *13* — buncăr produs finit.



din vasul de măsură 5 sulfura de carbon, menținînd temperatura în intervalul 25—35°C. Temperatura se ridică pînă la cel mult 50°C, pînă cînd întreaga cantitate de sulfură de carbon a reacționat. Lichidul colorat în portocaliu închis se trece în rezervorul tampon *6*, apoi în reactorul *7* de precipitare, în care se precipită etilenbisditiocarbamatul de zinc cu soluția de sulfat de zinc 25%, preîncălzită la 50—60°C, sub agitare continuă. După filtrare prin filtrul *10*, se spală precipitatul cu apă, se usucă în uscătorul *11*, apoi se macină în colergangul *12* și se depozitează în vederea condiționării în buncărul *13*.

La fabricarea etilenbisditiocarbamaților sînt importante o serie de transformări chimice, care trebuie să fie luate în considerare atît la prepararea cît și la aplicarea lor (formula III).

Astfel, produsul intermediar — etilenbisditiocarbamatul de sodiu în soluție — devine din neutru alcalin în urma unor procese de oxidare; în absența oxigenului, în atmosferă de azot, etilenbisditiocarbamatul de sodiu este stabil chiar pînă la $p\mathrm{H} = 10$ [7].

Produșii de oxidare care se pot obține sînt etilentiuram-monosulfura (*a*) și etilentiuramdisulfura (*b*). Se citează că ambii se formează în amestec la contactul etilenbisditiocarbamatului de sodiu cu aer [13]. Mecanismul de formare a etilentiuram-monosulfurii are loc prin eliminarea hidrogenului sulfurat, cu formarea intermediară a unui izotiocianat. Monosulfura, prin eliminare de CS_2, trece în etilentiouree (*d*), care practic este netoxică, și tritiocarbonat Na_2CS_3. Formarea etilentioureei este accelerată, cu deosebire, în mediu alcalin, la $p\mathrm{H} > 10$. Formarea tritiocarbonatului se datorește probabil reacției Na_2S, formată din NaHS în mediu alcalin, cu CS_2 [18], conform reacțiilor:

$$NaHS + NaOH \longrightarrow Na_2S$$

$$Na_2S + CS_2 \longrightarrow Na_2CS_3 .$$

Etilentiuram-monosulfura se formează în soluție diluată și are o solubilitate redusă în apă. Activitatea fungicidă a acesteia este mică. În soluții concentrate se formează un polimer — polietilentiuram-monosulfura (*a'*) — cu un grad de polimerizare neprecizat, insolubil în apă și care prezintă o activitate fungicidă remarcabilă. Această oxidare are loc deosebit de ușor dacă se pleacă de la etilenbisditiocarbamat de amoniu [7] și este favorizată de prezența metalelor grele, care pot forma sulfuri insolubile.

Etilentiuram-disulfura (*b*) și polimerul său (*b'*) se formează în funcție de condițiile de lucru. Formarea lor are loc probabil în urma unei hidrolize, urmată de oxidarea etilenbisditiocarbamatului de sodiu.

Formarea sărurilor metalelor grele cu acidul etilenbisditiocarbamic (*e*) are loc în mod diferit, în funcție de condițiile de lucru. Astfel, dacă se toarnă soluția diluată de etilenbisditiocarbamat de sodiu în soluția diluată de Zn^{2+}, se obține sarea de zinc respectivă monomeră sau cu un grad mic de polimerizare. Dacă se toarnă invers, și mai ales dacă se lucrează cu concentrații mari, se obțin grade de polimerizare mai mari. Activitatea fungicidă a suspensiilor astfel obținute, cu polimerizare favorizată, este mai mică decît cea corespunzătoare gradelor mici de polimerizare [7]. Sărurile de metale grele ale acidului etilenbisditiocarbamic pot suferi transformări analoge celor expuse. Astfel, Zinebul expus aerului în soluții alcaline devine mai solubil și mai activ decît produsul propriu-zis și decît cel sub formă polimeră față de *Sclerotinia fructicola* și *Alternaria solani* [7]. Mecanismul acestei activări constă probabil în formarea sării de sodiu a acidului etilenbisditio-

carbamic, care în continuare suferă transformările menționate la etilentiuram-sulfuri.

Dintre produsele de transformare oxidativă a etilenbisditiocarbamaților alcalini sau de amoniu, polietilentiuram-disulfura (*a'*) a arătat o acțiune fungicidă foarte bună pentru prevenirea manei viței de vie și a rapănului la meri; se utilizează pentru stropirea plantelor verzi, sub denumirea de Polyram și Tioneb. Utilizările acestuia la culturile de pomi fructiferi și legume sînt în continuă creștere [14]. De asemenea, el pare a fi un agent mai bun de tratare a semințelor decît tetraclorchinona și diclornaftochinona. Prepararea polietilentiuram-disulfurii constă în oxidarea etilenbisditiocarbamatului de sodiu cu persulfat de amoniu [12]. Importanța Tionebului constă și în faptul că, fiind un produs pur organic, ar putea înlocui în diverse utilizări fungicidele cu conținut de metale deficitare.

Produsele organo-mercurice ocupă un loc de frunte în clasa fungicidelor, fiind utilizate în special ca agenți de tratare a semințelor și ca fungicide pentru stropirea pomilor fructiferi. Problema reziduurilor toxice se pune în acest caz cu deosebită acuitate.

Există un mare număr de preparate pe bază de mercur pentru tratarea semințelor. Astfel, în U.R.S.S. și în alte țări se fabrică fosfatul de etil-mercur (NIUIF-1) și clorura de etil-mercur (NIUIF-2 Granozan). Aceasta se fabrică în două faze: obținerea dietil-mercurului, urmată de reacția cu sublimat:

$$2C_2H_5Br + 2Na + Hg \longrightarrow (C_2H_5)_2Hg + 2NaBr;$$

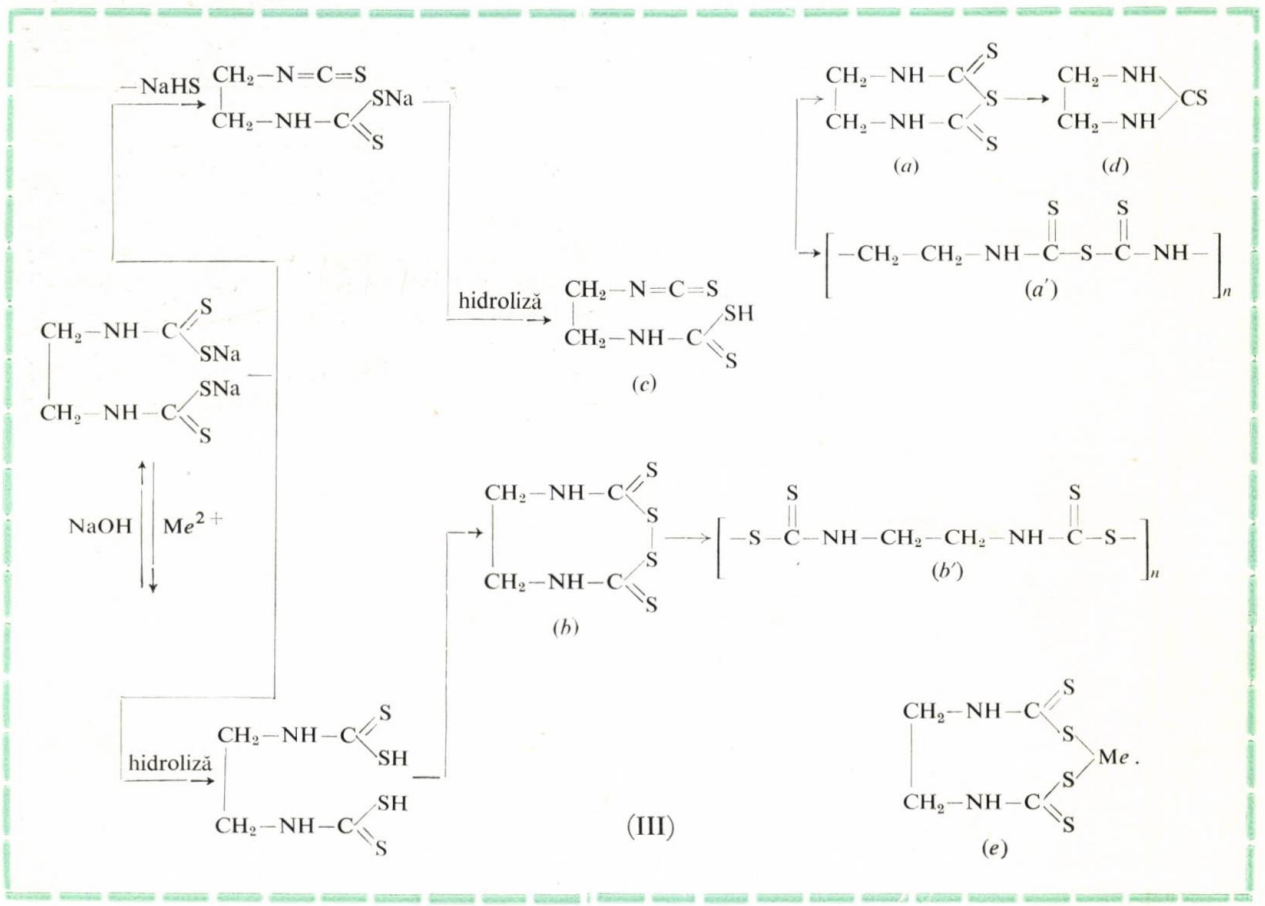
$$(C_2H_5)_2Hg + HgCl_2 \longrightarrow 2C_2H_5HgCl.$$

Ultima reacție se realizează prin amestecarea reactanților, ceea ce creează posibilitatea condiționării în continuare prin amestecarea cu diluanți și suporți inerți.

În ultimii ani în U.R.S.S. se mai fabrică un preparat pentru tratarea complexă a semințelor — Mercuranul —, conținînd 12—14% izomer γ, 2% clorură de etil-mercur și umplutură de talc sau caolin [16]. La un consum de 200—300 g/ha Mercuran s-a înregistrat o creștere a recoltei de grîu cu 2—4 chintale/ha, față de sporul de recoltă înregistrat numai prin folosirea Granozanului.

În tratarea complexă a semințelor, un rol deosebit de important îl vor avea amestecurile de produse organo-mercurice cu insecticidele, mai ales dienice, de tip Aldrin și Dieldrin [17], a căror remanență în sol asigură protejarea eficace a planurilor.

Pentru stropirea plantelor verzi s-au impus o serie de compuși organo-mercurici [19] ca acetatul de mercur-benzen, lactatul de fenilmercur-trietanolamoniu, acetatul de fenilmercur-monoetanolamoniu, clorura de mercur-benzen etc. Utilizarea acestora s-a impus în special pentru combaterea rapănului



în pomicultură *(Venturia inaequalis)*. Proprietățile preventive ale compușilor organo-mercurici sînt foarte accentuate în primele zile după infecția cu rapăn, dar efectul obținut trebuie menținut prin stropiri la intervale de timp scurte sau prin combinarea cu alte fungicide — sulf, Captan sau Diclon [5]. În general, pentru stropirea pomilor, compușii organomercurici nu sînt fitotoxici, dar folosirea unor concentrații prea mari poate provoca distrugerea frunzelor. Acetatul și clorura de mercur-benzen sînt utilizate pentru stropirea pomilor. Pentru obținerea acestora se mercurează nucleul benzenic cu ajutorul oxidului galben de mercur, în mediu de acid acetic glacial, formîndu-se în prima fază acetatul de mercur-benzen, impurificat cu diacetat de fenilen-mercur:

$$C_6H_6 + HgO + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5-Hg-OCOCH_3;$$
$$C_6H_5-Hg-OCOCH_3 + HgO + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_4(HgOCOCH_3)_2.$$

În funcție de proporția reactanților și temperatură, formarea diacetatului poate fi minimă [20, 21]. Astfel, la rapoartele molare $C_6H_6/HgO/CH_3COOH$ de 17,5/1/5, la 110°C, se obține timp de trei ore un randament aproape cantitativ în produs brut și o puritate de 90% [22].

Clorura de mercur-benzen se obține prin precipitarea cu clorură de sodiu a acetatului de mercur-benzen [1]:

$$C_6H_5-HgOCOCH_3 + NaCl \longrightarrow C_6H_5HgCl + NaOCOCH_3.$$

Schema tehnologică de fabricarea acetatului și clorurii de fenil-mercur (fig. 7) constă din următoarele:

În reactorul *1* se introduce din vasul de măsură *2* acidul acetic glacial, apoi din buncărul *4* oxidul galben de mercur. Benzenul se introduce din vasul de măsură *3*. Sub agitare, și eliminînd aerul din reactorul *1* cu un curent de azot, se ridică treptat temperatura pînă la 110°C, menținîndu-se astfel timp de trei ore. După răcire se filtrează diacetatul și ceilalți produși secundari prin filtrul 5, apoi se trece la concentrarea în vasele *7*, *8*, *9* și *10*. Reziduul din rezervorul *11* se trece în reactorul *12*, unde clorura de fenil-mercur se precipită cu soluție de clorură de sodiu din vasul de măsură *13*. După filtrare prin filtru *14*, produsul se usucă în uscătorul *16* și apoi se depozitează în buncărul de produs brut *17*, de unde urmează a fi condiționat. Apele mume de la filtrare se adună în rezervorul *15*; după o prealabilă concentrare, ele sînt reutilizabile.

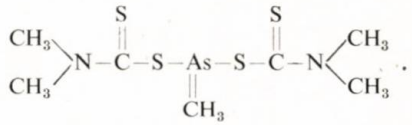
Printre alte combinații organo-metalice încep să fie utilizați compușii staniului. Dintre aceștia, acetatul de trifenil-staniu (Brestan) este cel mai important. Prepararea lui are loc în trei faze, constînd dintr-o reacție tip Grignard dintre tetraclorura de staniu și clorura de fenil-magneziu, cu formarea clorurii de trifenil-staniu, urmată de transformarea în hidroxidul respectiv, care cu acidul acetic formează acetatul de trifenil-staniu:

$$SnCl_4 + 3C_6H_5-Mg-Cl \longrightarrow (C_6H_5)_3SnCl + 3MgCl_2;$$
$$(C_6H_5)_3SnCl + NaOH \longrightarrow (C_6H_5)_3Sn-OH + NaCl;$$
$$(C_6H_5)_3SnOH + CH_3COOH \longrightarrow (C_6H_5)_3SnOCOCH_3 + H_2O.$$

Pentru prepararea tetraclorurii de staniu — una dintre materiile prime de bază — se pot folosi și deșeurile de staniu de la reducere din industria coloranților.

Ținînd seamă de eficacitatea promițătoare a compușilor organo-stanici și de faptul că acetatul de trifenil-staniu are o toxicitate redusă față de insectele folositoare, obținerea acestor compuși trebuie asociată cu fabricațiile similare de stabilizatori organo-stanici pentru anumite materiale plastice.

În înlocuirea metalelor deficitare din conținutul preparatelor fungicide s-au obținut rezultate bune folosind compușii organici ai arsenului. Dintre acești compuși, metilarsindimetilditiocarbamatul (Tuzet) a fost experimentat cu succes în pomicultură [24]:



Alte combinații organice ale arsenului sînt promițătoare ca agenți de tratare a semințelor, avînd o eficacitate cel puțin egală cu cea a derivaților organo-mercurici. Utilizarea unor combinații organice ale arsenului cu înaltă activitate fungicidă este de prevăzut pentru tratarea semințelor și protecția lemnului. Avînd în vedere posibilitatea obținerii acestora din deșeurile provenite de la dezarsenierea unor metale neferoase [17], este necesar un studiu sistematic al acestor compuși.

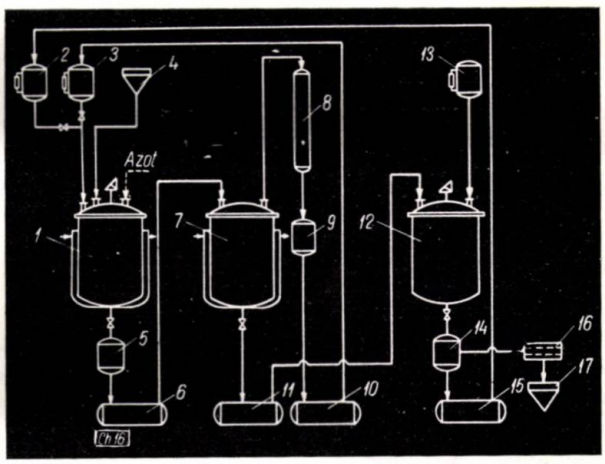


Fig. 7. Schema tehnologică de fabricare a acetatului și clorurii de fenil-mercur:

1 — reactor pentru mercurare; *2* — vas de măsură soluție acid acetic glacial; *3* — vas de măsură soluție C_6H_6; *4* — buncăr pentru HgO; *5* — filtru; *6* — rezervor; *7* — blaz de distilare; *8* — răcitor; *9* — vas de recepție; *10* — rezervor; *11* — rezervor; *12* — reactor; *13* — vas de măsură soluție NaCl; *14* — filtru; *15* — rezervor CH_3COOH; *16* — uscător; *17* — buncăr produs finit.

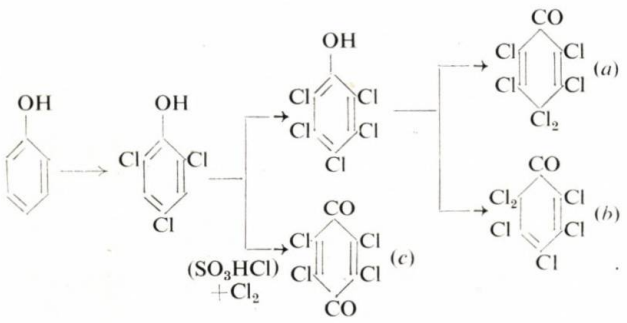
Unele fungicide a căror obținere este legată de valorificarea izomerilor inactivi ai hexaclorciclohexanului au intrat mai de mult în uz pe plan mondial. Astfel, hexaclorbenzenul obținut prin dehidroclorurarea termică a izomerilor inactivi ai hexaclorciclohexanului [17] se folosește ca agent de tratare a semințelor, în special a celor de grîu. În amestec

cu lindan se obține un efect mărit; astfel, în U.R.S.S. se fabrică un amestec complex [16] de 30% hexaclorbenzen și 8—10% izomer γ HCH.

De la hexaclorbenzen se obține pentaclorfenol, prin hidroliza cu alcalii, în mediu de etilenglicol sau glicerină, la presiunea atmosferică, metanol sau apă la presiune. Temperatura necesară la hidroliză este de 135—140°C [25].

Sărurile pentaclorfenolului de sodiu $NaC_6OCl_5 \cdot H_2O$ și în mai mică măsură de cupru $(CuC_6OCl_5)_2 \cdot (H_2O)_{0,5}$ sînt utilizate ca fungicide pentru protecția lemnului, respectiv a lacurilor. Pentaclorfenolatul de sodiu poate fi folosit și pentru combaterea stadiilor hibernante ale rapănului merilor, antracnozei și septoriozei [5].

Pentaclorfenolul se poate obține prin clorurarea fenolului. În funcție de condițiile de lucru clorurarea poate fi condusă direct la pentaclorfenol sau la cetone superior clorurate, cu șase atomi de clor în moleculă. În acest din urmă caz trecerea la pentaclorfenol se face prin reducere:

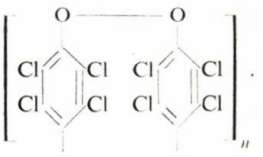


Clorurarea fenolului poate fi efectuată în solvenți sau în stare topită, necesitînd în ambele cazuri catalizatori. În solvent tetraclorură de carbon și în prezență de $FeCl_3$ temperatura de clorurare este joasă, nedepășind 70°C; peste această temperatură se favorizează formarea de rășini. Pentru a evita pe cît posibil formarea de rășini, solventul și catalizatorul se adaugă după faza de formare a triclorfenolului [26].

Prin clorurarea triclorfenolului în prezență de $SbCl_5$, la temperatură de pînă la 135°C, se formează hexaclor-1, 2, 4, 5, 6, 6-ciclohexadien-(1, 4)-on-3 (formula *a*), avînd p.t. 107°C [27]. În prezență de chinolină s-ar obține hexaclor-1, 2, 4, 4, 5, 6-ciclohexadien- (1, 5)-on-3 (formula *b*), cu p.t. 46°C [28].

Clorurarea fenolului în stare topită se face prin adaos de catalizator ca $SbCl_3$, $FeCl_3$ [29], la temperaturi care să nu depășească 140°C. Faptul că la răcire se formează pentaclorfenol cu p.t. 188—191°C se explică prin existența unui fenomen de supratopire. Continuînd clorurarea la temperaturi mai ridicate se pot forma hepta- și octaclorderivați, și, prin continua eliminare de HCl, un oxid polimer — perclorfenilenoxid — cu structura probabilă din formula (IV).

Dacă clorul utilizat la clorurare nu este perfect uscat, se poate forma tetraclorchinona (formula *c*), care reduce randamentul în pentaclorfenol. Tetraclorchinona se poate obține prin clorurarea triclorfenolului în acid clorsulfonic. Ca fungicid tetra-

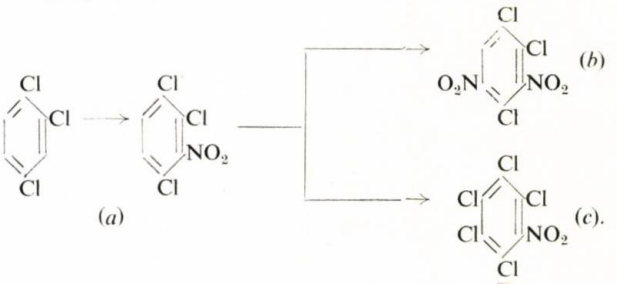


(IV)

clorchinona a scăzut în importanță, utilizările ei fiind limitate.

În general, clorurarea fenolilor prezintă interes și pentru obținerea unor fungicide importante pentru protecția lemnului, pe baza clorurării gudroanelor de huilă. Conținutul ridicat în crezoli, xilenoli etc. asigură obținerea unor fungicide de mare eficacitate. Ca produse secundare, la clorurare se formează diverse cetone clorurate, care au fost în parte studiate [30].

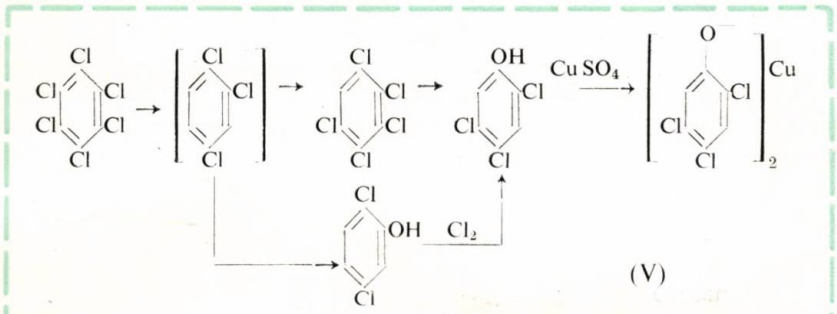
O altă grupă de fungicide importante, legate de valorificarea izomerilor inactivi ai HCH sînt clornitrobenzenii. Acești compuși sînt utilizați ca fungicide de sol, în special pentru dezinfecția serelor. Astfel, prin nitrarea cu HNO_3 fumans a 1, 2, 4-triclorbenzenului obținut din izomerii inactivi ai HCH [25], se formează un amestec de triclornitrobenzeni care conține 80% 1, 2, 4-triclor-5-nitrobenzen (*a*). Continuînd nitrarea în prezență de H_2SO_4 se obține 1, 2, 4-triclor-3, 5-dinitrobenzen (*b*) [31]. Prin clorurarea 1, 2, 4-triclor-5-nitrobenzenului în acid clorsulfonic și în prezență de iod, la 60—70°C, se prepară cu un randament de peste 90% pentaclornitrobenzen (*c*), cunoscut și sub denumirea de Terraclor [32]:



Sarea de cupru a 2, 4, 5-triclorfenolului este un bun fungicid pentru tratarea semințelor, în special a celor de bumbac, împotriva gomozei; 2, 4, 5-triclorfenolul necesar se poate obține plecînd de la izomerii inactivi ai HCH, prin intermediul 1, 2, 4-triclor- și 1, 2, 4, 5-tetraclor-benzenului. Trecerea de la 1, 2, 4, 5-tetraclorbenzenn la 2, 4, 5-triclorfenol se face prin saponificare cu KOH în metanol, la 160—180°C [33], sau cu NaOH în mediu apos, la 250°C [34] (formula V).

1, 2, 4, 5-tetraclorbenzenul se poate obține și prin valorificarea clorbenzenilor reziduali obținuți la fabricarea monoclorbenzenilor.

Prin saponificarea izomerilor inactivi ai HCH cu NaOH în mediu de metanol se obține, cu un randa-

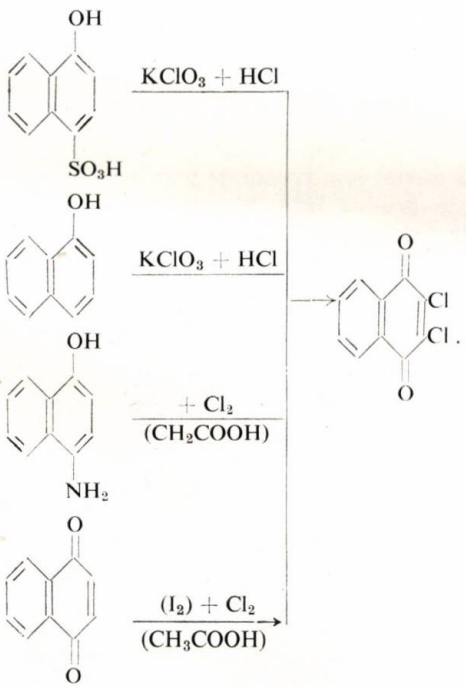


ment de pînă la 70%, 2, 5-diclorfenol [35], care prin clorurare dă cantitativ 2, 4, 5-triclorfenol [31]. Produsul intermediar — 2, 5-diclorfenolul — servește și pentru obținerea acidului 2, 4, 5-triclorfenoxiacetic [17].

Cel mai răspîndit fungicid din grupa chinonelor este 2, 3-diclornaftochinona-(1, 4). Ca pulbere umectabilă 50% (Dichlone) se utilizează pentru combaterea bolilor criptogamice la pomi fructiferi și legume. Ca agent pentru tratarea semințelor, s-a impus în special pentru porumb și legume.

În urma experiențelor efectuate în U.R.S.S. s-a constatat că produsul are o activitate pronunțată în combaterea manei și a făinării la vița de vie, a rapănului, putregaiurilor și clasterosporiozei la pomii fructiferi și a altor boli criptogamice. La unele soiuri mai sensibile de viță de vie pot apărea pete necrotice pe boabe.

Prepararea 2, 3-diclornaftochinonei-(1, 4) se face prin clorurarea oxidativă a unor derivați ai naftalinei substituite în pozițiile 1 și 4 [36]. Astfel, prin clorurarea acidului 1-naftol-4-sulfonic (acidul Neville — Winther) cu un amestec de $KClO_3$ + HCl, se obține un randament de 83 %. În condiții similare se obține și din α-naftol:



Prin clorurarea 4-amino-1-naftolului cu clor în acid acetic sau, în mod similar, a naftochinonei în prezența iodului, se obține diclornaftochinona.

Unul dintre cele mai importante fungicide organice este Captanul, *N*-triclormetiltiotetrahidroftalimida. În S.U.A., acesta este principalul fungicid dintre compușii organici de sinteză. Eficacitatea mare în combaterea a numeroase boli criptogamice este arătată de un mare număr de publicații.

În pomicultură, Captanul este aplicat la combaterea rapănului și a altor boli; de asemenea, el este activ pentru combaterea ciupercilor de pseudofăinare. În prevenirea manei la vița de vie are acțiune egală cu a zemii bordeleze, dar remanența în ceea ce privește acțiunea preventivă este mai mică. Stimulează frunzișul plantelor tratate, mărește recolta și accelerează coacerea fructelor. Datorită toxicității reduse pentru om și animale cu sînge cald, Captanul este recomandat pentru tratarea bolilor care se dezvoltă în perioada coacerii fructelor; de asemenea, mărește rezistența acestora la conservarea prin depozitare. Ca agent de tratare a semințelor, Captanul este foarte apreciat, alături de Tiuram, pe care tinde să-l înlocuiască. În amestec complex cu sulf (Sulfocid) se obține un preparat cu eficacitate multiplă față de mană, rapăn, putregai și făinare.

Un compus înrudit cu Captanul este *N*-triclormetiltioftalimida, cunoscut sub denumirea de Phaltan. Acesta are utilizări aproape similare cu ale Captanului, avînd însă un spectru mai larg de acțiune. În unele condiții poate produce arsuri la unele soiuri de pomi fructiferi și viță de vie [5].

Fabricarea Captanului și a analogului său Phaltan necesită drept intermediar comun perclormetilmercaptan, care se obține prin clorurarea sulfurii de carbon, la temperaturi scăzute. Clorurarea sulfurii de carbon poate avea loc după două reacții, cu formarea mono- sau diclorurii de sulf:

$$2CS_2 + 5Cl_2 \longrightarrow 2ClS-CCl_3 + S_2Sl_2;$$
$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow ClS-CCl_3 + SCl_2.$$

Teoretic, pentru 1 mol perclormetilmercaptan, conform primei reacții, sînt necesari 2,5 moli clor, iar conform reacției de formare a diclorurii, 3 moli clor. Ambele reacții au loc în prezență de iod, utilizat în cantități sub 1%, la temperaturi pînă la 30°C. La temperaturi cuprinse în intervalul 10—15°C, ar fi favorizată numai reacția cu formarea monoclorurii. Pentru ca reacțiile de formare a perclormetilmercaptanului să aibă loc în bune condiții este necesară absența totală a fierului și a luminii solare directe. În prezența acestora se formează cu rapiditate tetraclorură de carbon, conform reacției:

$$ClS-CCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + SCl_2.$$

În prezență de reducători — ca de exemplu Sn + HCl, Fe + CH_3COH și H_2S — se formează tiofosgen:

$$ClS-CCl_3 + 2(H) \longrightarrow CSCl_2 + 2HCl.$$

Diclorura de sulf formată este, pe de o parte, ea însăși un agent de clorurare:

$$2SCl_2 \longrightarrow S_2Cl_2 + Cl_2,$$

iar pe de altă parte poate intra în reacție cu perclormetilmercaptanul format, dînd tetraclorură de carbon și monoclorură de sulf:

$$ClS-CCl_3 + SCl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Prelucrarea amestecului de reacții după clorurare este foarte dificilă. Astfel, conform uneia dintre metode [37], se preconizează distilarea fracționată, avînd drept scop îndepărtarea fracțiunilor volatile. Punctele de fierbere ale compușilor care intervin la clorurarea sulfurii de carbon sînt:

$ClS-CCl_3 = 142-146{,}5°C$; $S_2Cl_2 = 136-137°C$;

$SCl_2 = 59°C$; $CCl_4 = 77°C$; $CS_2 = 46°C$.

Distilarea directă este foarte greoaie, din cauza antrenărilor care se produc — în special separarea monoclorurii de sulf cu punct de fierbere apropiat de cel al perclormetilmercaptanului. Valorificarea fracțiunii medii conținînd tetraclorură de carbon și diclorură de sulf constituie, de asemenea, o problemă [37].

Altă metodă interesantă constă în transformarea clorurilor de sulf prin refluxare cu exces de sulfură de carbon în perclormetilmercaptan. Se obține un randament global de peste 90% [38]:

$$2S_2Cl_2 + CS_2 \longrightarrow ClS-CCl_3 + 3S;$$

$$2SCl_2 + CS_2 \longrightarrow ClS-Cl_3 + 3S.$$

În acest caz se formează cantități apreciabile de sulf, a căror purificare după separare ridică, de asemenea, probleme tehnologice, avînd în vedere necesitatea îndepărtării mirosului.

Clorurarea sulfurii de carbon conform schemei tehnologice (fig. 8) are loc după cum urmează: sulfura de carbon din rezervorul *3* este uscată în turnul de uscare *4*, de unde, prin intermediul vaselor de măsură *2*, este trecută în unul dintre reactoarele *1*, unde are loc clorurarea în prima etapă. În etapa a doua clorurarea se produce în al doilea reactor *1*. Sulfura de carbon antrenată se condensează în răcitorul 5, iar gazele reziduale sînt absorbite în turnul de absorbție *6*. Produsul brut de reacție se colectează în rezervoarele de maturare *7*.

În cazul purificării amestecului de reacție prin refluxare cu sulfură de carbon conform **variantei** *A*, produsul de reacție se trece în reactorul *8*, unde se refluxează cu sulfură de carbon din vasul de măsură *9*. După filtrare prin filtrul *11*, prin intermediul rezervorului *12* produsul este trecut în blazul de distilare *13*, unde se distilă prin coloana de rectificare *14* și deflegmatorul *15*. Prima fracțiune, constînd în majoritate din sulfură de carbon, se colectează în colectorul *16*, de unde poate fi reîntoarsă în reactorul *8*, iar a doua fracțiune, constînd în special din diclorură de sulf, se prinde în colectorul *17*. După filtrare prin filtrul *18* se trece în rezervorul *19*, de unde produsul se distilă în vid. Astfel, din rezervorul *19* se trece în blazul de distilare *20*, apoi, prin intermediul răcitorului *21* și colectorului *23*, se prinde o primă fracțiune, care se reîntoarce în reactorul *8*. Fracțiunea următoare constă din perclormetilmercaptan și se colectează în rezervorul *25*. Reziduurile de distilare se colectează în rezervorul *26*, de unde urmează a fi neutralizate.

Purificarea amestecului de clorurare se poate face și prin tratare cu clor gazos în apă [39] sau sulfiți [40], la temperatură scăzută (10°C). În acest caz este de preferat ca la clorurare să nu se utilizeze un exces prea mare de sulfură de carbon, din cauza formării de triclormetilsulfoclorură:

$$2CS_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2Cl_3C-SO_2Cl.$$

În același timp se mai produc o serie de reacții secundare, de oxidare și reducere, al căror mecanism nu este complet lămurit.

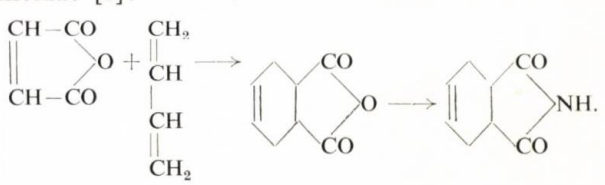
Schema tehnologică (fig. 8, **varianta** *B*) constă în acest caz în trecerea produsului de clorurare din rezervoarele *7* în reactorul de purificare *27*, unde se introduce apă și clor gazos. Apele reziduale care se separă după agitare la partea superioară a vasului sînt colectate în rezervorul *28*. După filtrare prin filtrul *29* soluția se trece în rezervorul *30*, apoi, prin turnul de uscare *31*, în rezervorul *32*. De aici se trece în blazul de distilare *33*, prevăzut cu coloana de rectificare *34* și deflegmatorul *35*. Prin distilare se colectează două fracțiuni volatile, apoi reziduul se filtrează prin filtrul *38* și se trece în rezervorul de perclormetilmercaptan brut *39*. În mod similar variantei *A*, urmează fracționarea în vid, în instalația *40—46*.

După o altă variantă de purificare [41], amestecul de clorurare se tratează, după îndepărtarea fracțiunilor volatile, cu vapori de apă, în scopul distrugerii monoclorurii de sulf, conform reacției:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow SO_2 + 3S + 4HCl.$$

Schema tehnologică (fig. 8, **varianta** *C*) constă în acest caz în eliminarea fracțiunilor volatile prin distilare în instalația *47—51*. Prima fracțiune, constînd din sulfură de carbon, se reîntoarce în procesul de clorurare. Reziduul din blazul de distilare *47* se trece în reactorul pentru purificare *52*, unde se introduc vapori de apă. După separarea apelor reziduale și trecerea lor în rezervorul *53*, produsul se filtrează prin filtrul *54* și apoi se trece în rezervorul 55; de aici trece la uscare prin turnul de uscare *56*, apoi în rezervorul de produs brut *57*. Printr-o distilare în vid similară celorlalte variante, în instalația *58—66* se obține perclormetilmercaptan, care se colectează în rezervorul *65*.

Pentru obținerea Captanului este necesară prepararea celui de-al doilea intermediar, imida tetrahidroftalică. Aceasta se obține, din anhidridă maleică și butadienă, prin sinteză dien, urmată de reacția cu amoniac [1]:



Una dintre metodele cele mai convenabile pentru obținerea imidei constă în barbotarea butadienei în anhidridă maleică topită la 100—110°C, urmată de barbotarea în continuare a amoniacului la 220°C [42].

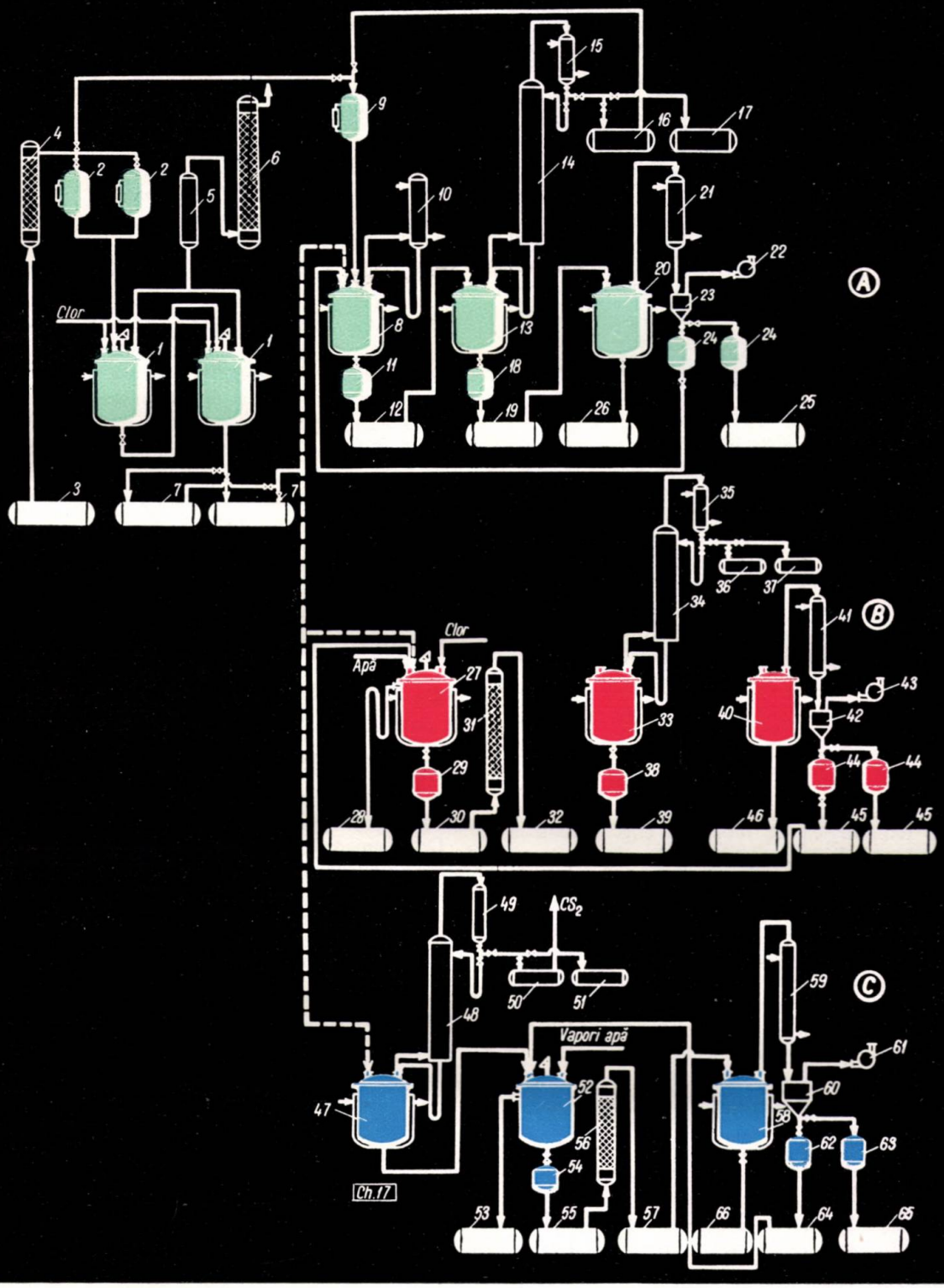


Fig. 8. Schema tehnologică de fabricare a perclormetilmercaptanului (PCMM) după trei variante:

1 — reactoare pentru clorurare; *2* — vase de măsură pentru sulfura de carbon; *3* — rezervor pentru sulfură de carbon; *4* — turn de uscare pentru sulfura de carbon; *5* — răcitor; *6* — coloană de absorbție; *7* — rezervoare. **Varianta** *A*: *8* — reactor; *9* — vas de măsură pentru sulfura de carbon; *10* — răcitor; *11* — filtru; *12* — rezervor pentru filtrat; *13* — blaz de distilare; *14* — coloană de rectificare; *15* — deflegmator; *16*, *17* — vase de recepție; *18* — filtru; *19* — rezervor pentru filtrat; *20* — blaz de distilare; *21* — răcitor; *22* — pompă de vid; *23* — vas intermediar de captare; *24* — vas de recepție; *25* — rezervor pentru PCMM finit; *26* — rezervor pentru reziduuri. **Varianta** *B*: *27* — reactor pentru purificare; *28* — rezervor pentru ape reziduale; *29* — filtru; *30* — rezervor; *31* — turn de uscare; *32* — rezervor; *33* — blaz de distilare; *34* — coloană de rectificare; *35* — deflegmator; *36*, *37* — vase de recepție; *38* — filtru; *39* — rezervor PCMM brut; *40* — blaz de distilare; *41* — răcitor; *42* — vas intermediar de captare; *43* — pompă vid; *44* — rezervor pentru PCMM finit; *45*, *46* — rezervoare pentru reziduuri. **Varianta** *C* *47* — blaz de distilare; *48* — coloană de rectificare; *49* — deflegmator; *50*, *51* — vase de recepție; *52* — reactor pentru purificare; *53* — rezervor pentru ape reziduale; *54* — filtru; *55* — rezervor; *56* — turn de uscare; *57* — rezervor; *58* — blaz de distilare; *59* — răcitor; *60* — vas intermediar de captare; *61* — pompă de vid; *62*, *63* — vase de recepție; *64* — rezervor; *65* — rezervor pentru PCMM finit; *66* — rezervor pentru reziduuri.

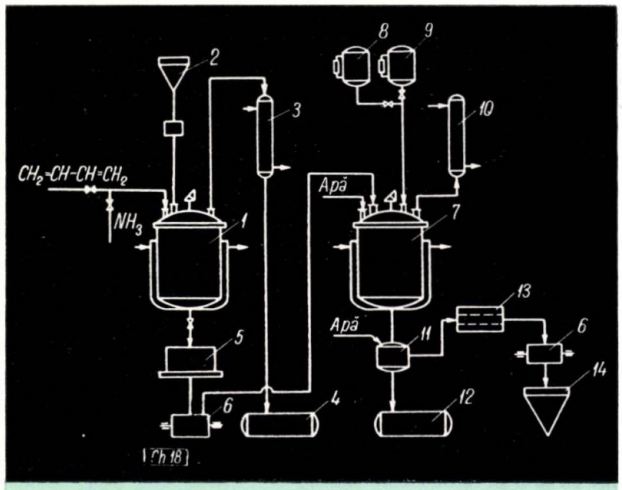
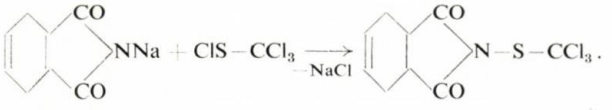


Fig. 9. Schema tehnologică de fabricare a Captanului și Phaltanului:
1 — reactor; *2* — buncăr pentru anhidridă maleică; *3* — răcitor; *4* — rezervor; *5* — cristalizor; *6* — moară; *7* — vas de condensare; *8* — vas de măsură pentru PCMM; *9* — vas de măsură soluție NaOH 46%; *10* — răcitor; *11* — filtru; *12* — rezervor; *13* — uscător; *14* — buncăr produs finit.

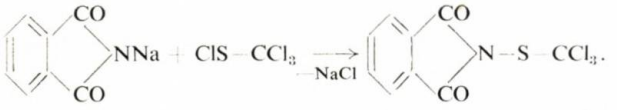
Condensarea perclormetilmercaptanului cu imida tetrahidroftalică se face cu hidroxid de sodiu 40%, picurînd treptat perclormetilmercaptanul, la temperatura de 10—15°C, peste amestecul de imidă și soluție de NaOH 40% [43]:



Schema tehnologică de fabricare (fig. 9) constă în prepararea anhidridei tetrahidroftalice în reactorul *1*, unde se încarcă din buncărul *2* anhidrida maleică; apoi se introduce butadiena, care reacționează cantitativ. După formarea anhidridei tetrahidroftalice se ridică temperatura în reactor la 220°C și se barbotează amoniac. Apele de condensare se condensează în răcitorul *3* și se trec în rezervorul *4*.

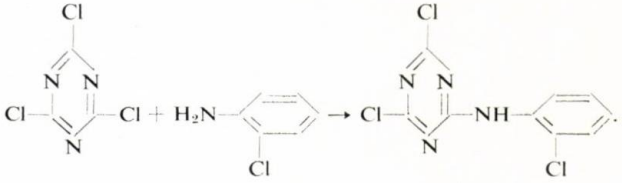
Imida tetrahidroftalică se descarcă apoi în cristalizorul 5 și se macină în moara *6*, de unde se trece în vasul de condensare *7*; după introducerea din vasul de măsură *9* a soluției de NaOH 40% se începe picurarea perclormetilmercaptanului din vasul de măsură *8*. După terminarea reacției, produsul se filtrează prin filtrul *11*, se spală cu apă, apoi se usucă în uscătorul *13*, după aceasta se macină în moara *14* și se depozitează în buncărul de produs finit *15*, în vederea condiționării. Apele de filtrare din filtrul *11* se colectează în rezervorul *12*.

Phaltanul se prepară în mod similar, folosind ftalimida în locul amidei tetrahidroftalice:



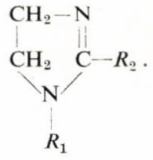
Dyrenul, un derivat al triazinei simetrice, 2, 4-diclor-6 (*o*-cloranilină)-*sim*-triazina, este un fungicid eficace împotriva rapănului merilor și manei cartofului. De asemenea, combate alternarioza și septorioza tomatelor [5].

Prepararea Dyrenului se face după tehnica generală a condensării clorurii de cianuril cu amine, în cazul nostru cu *o*-cloranilină, adăugată treptat în mediu de cloroform, la temperatura camerei [44]:



Obținerea acestui fungicid se poate realiza în instalația de condensare a clorurii de cianuril cu etilamină și izopropilamină, în vederea obținerii ierbicidelor de tip Simazin și Atrazin.

Un alt fungicid cu posibilități largi de aplicare este acetatul 2-heptadecil-2-imidazolinei, cunoscut sub denumirea de Glyodin, Glyoxalidin și Crag-34. Acest produs este rezultatul unor cercetări privind eficacitatea imidazolinelor substituite de tipul:



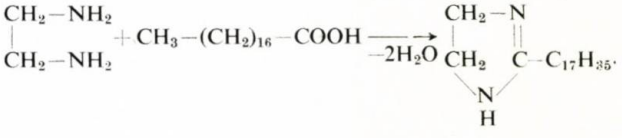
S-a stabilit astfel că activitatea fungicidă maximă este dată atunci cînd radicalul R_2 este un radical cu 13—17 atomi de carbon [12].

Glyodinul este un bun fungicid pentru pomicultură, dînd rezultate bune în stropirile preventive față de rapănul merilor și perilor.

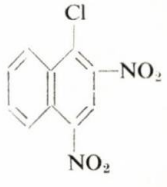
De asemenea, dă rezultate bune în combaterea putregaiului brun la unii pomi fructiferi, inhibînd în același timp dezvoltarea acarienilor.

Amestecul cu acetat de mercur-benzen are o eficacitate mărită în combaterea rapănului merilor [5, 45].

Prepararea 2-heptadecil-2-imidazolinei are loc prin încălzirea la peste 100°C a unui amestec de etilendiamină, prezentă în amestec cu o sare a sa cu acidul stearic [46]:



Un alt produs — 1-clor-2, 4-dinitro-naftalina — este un bun fungicid pentru prevenirea manei cartofilor și a rapănului pomilor fructiferi [1]:



De asemenea, a dat rezultate bune împotriva făinării la vița de vie și a cladosporiozei la tomate [5]. Prepararea 1-clor-2, 4-dinitro-naftalinei se face prin clorurarea 2,4-dinitro-1-naftolului prin metoda

Ullmann şi Burck cu *p*-toluen-sulfoclorură, benzensulfoclorură sau oxiclorură de fosfor, în prezenţa unei amine terţiare aromatice, ca dimetil- sau dietilanilina [47].

Cyprexul, acetatul *N*-dodecilguanidinei, este un fungicid foarte eficace în combaterea rapănului merilor; el are acţiune preventivă şi curativă, pătrunzînd bine în frunzele de măr.

$$\left[C_{12}H_{25}-HN-\underset{\underset{NH_2}{\|}}{C}-NH_2\right]^{+} (CH_3OCO)^{-}.$$

Sub denumirea de EF-5223, el a fost experimentat în S.U.A. timp de trei ani; produsul este cel mai bun fungicid pentru măr, întrecînd în eficacitate multe produse existente. Fabricarea industrială a început în 1959 [5].

În ultimul timp se fac cercetări ample pentru a găsi cele mai potrivite fungicide sistemice care pot pătrunde uşor în ţesuturile plantelor, acţionînd asupra evoluţiei bolilor. De asemenea, introducerea antibioticelor va deschide probabil căi noi în tratarea bolilor criptogamice.

Sortimentul fungicidelor organice de sinteză este mult mai bogat decît cel menţionat. Preţul lor încă ridicat constituie una dintre greutăţile utilizării lor pe scară largă. De altfel, folosirea îndelungată a fungicidelor anorganice a determinat, de asemenea, un ritm de introducere mai puţin rapid al noilor fungicide organice. Este însă neîndoielnic că dezvoltarea cercetărilor în domeniul fitopatologiei şi apariţia noilor fungicide organice s-au stimulat reciproc, ajungîndu-se astăzi la un nivel de producţie ridicat, care constituie baza şi în acelaşi timp garanţia de noi progrese în viitor.

Bibliografie

1. Popa C., Velniceriu A., Rev. Chim.11, 1960, nr. 7, pag. 375–380.
2. Melnikov N. N., Zaşcita rastenii ot vreditelei i boleznei, 4, 1959, pag. 55.
3. ***, Brevet U.R.S.S. nr. 380.149 (C.Z. II, 1935, pag. 297).
4. Popov P. V., Spravocinik po iadohimicatam, 1956, pag. 256.
5. ***, Realizări noi în domeniul compuşilor chimici pentru combaterea dăunătorilor din agricultură, Academia R.P.R., Biblioteca analelor romîno-sovietice, seria tehnică, nr. 80–81, Bucureşti, 1961.
6. Săvulescu A. şi colab., Comunicările Acad. R.P.R., 8, 1958, nr. 3, pag. 313.
7. Metcalf R. L., Advances in pest. control research, III, Edit. Interscience Publishers, New-York, London, 1960.
8. ***, Brevet S.U.A. nr. 2.229.562, 21.01.1941.
9. ***, Brevet S.U.A. nr. 2.690.448, 1954 (C. A. 11696, 1955).
10. ***, Brevet francez nr. 1.099.969, 1955.
11. Drimuş R., Rev. Chim. 10, 1959, nr. 5, pag. 261.
12. ***, Vierde Jaarlijks Symposion over Phytopharmacie, Gent, 1952.
13. Klöpping H. I., van der Kerk, Rec. trav. chim. 70, 1951, pag. 949.
14. ***, Agric. chem., 6, 1959, pag. 130.
15. Fürst H., Chemie und Pflanzenschutz, Technik Verlag, Berlin, 1959.
16. Akademia Nauk SSSR, Himiceskaia promîslennost, SSSR, Gosudarstvennoe Nauk – tehn. izdatelstvo himiceskoi literaturî, 1959, pag. 234–255.
17. Velniceriu A., Rev. Chim. 11, 1961, nr. 8, pag. 459–472.
18. Remy H., Lehrbuch der anorganischen Chemie, I, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1960.
19. Murphy, Fruit Growers, Booklet, 1958, pag. 92.
20. Servall K., Mc Mahon, Kobe A. K., Ind. Eng. Chem., 1957, nr. 1, pag. 42–45.
21. Nenițescu C. D., Isăcescu D. A., Gruescu D., Bul. Soc. Chim. Rom., 1938, 20 A, pag. 135.
22. Tichý V., Toman M., Chemický Prümysl., 32, 1957, nr. 7, pag. 176–180.
23. Gillman H., Chem. Reviews, 10, 1960, pag. 459.
24. Reinken G., Höfchen-Briefe, 1959, nr. 2, pag. 100–111.
25. Anghelescu N., Rev. Chim., 11, 1960, nr. 8, pag. 461.
26. Denivelle L., Fort R., Bull. Soc. Chim., 1958, pag. 459.
27. Barral, Bull. Soc. Chim., 11, 1894, pag. 557.
28. ***, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5, ed. 5, Urban und Schwarzenberg Verlag, München – Berlin, 1954.
29. Barral, Jambon, Bull. Soc. Chim, 23, 1900, pag. 823.
30. Denivelle L., Fort R., Bull. Soc. Chim., 1956, pag. 1835.
31. Fürst H., Diets H. J., Chemische Technik 1957, nr. 11, pag. 660.
32. ***, Brevet R.D.G., 1953, nr. 10655.
33. Harrison W. S., Peters A. T., Rowe F. M., J. Chem. Soc., London, 1943, pag. 235.
34. ***, Brevet S.U.A., nr. 2.799.713, (C.A., 1958, 52, pag. 2080).
35. Huisman H. O., Smit A., Rec. trav. chim. 74, 1955, pag. 155–156.
36. Huntress E. H., The preparation, properties, chemical behaviour and identification of organic chlorine compounds, Edit. John Willey, New-York, 1948; Chapmann Hall, London.
37. Kirk E. R., Othmer D. F., Encyclopedia of chemical technology, 13, 1954, pag. 386. Edit. The Interscience Encyclopedia, New-York, 1954.
38. ***, Brevet S.U.A., nr. 2.666.081, 12 ianuarie 1954.
39. ***, Brevet britanic, nr. 742.040, (C.A., 1957, 1243)
40. ***, Brevet S.U.A., nr. 2.759.969, 21 august 1956.
41. Helfrich O. R., Reid E. E., J. Am. Chem. Soc., 43, 1921, pag. 591.
42. Kittleson A. R., J. Agr. Food Chem., 1953, nr. 1, pag. 677–679.
43. ***, Brevet S.U.A., nr. 2.553.771, 22 mai 1951.
44. Cuthbertson W. W., J. Chem. Soc., 1948, pag. 561–564.
45. ***, Plant Disease Reptr. Suppl., 176, 1948, pag. 95–142. (C.A., 1948, pag. 8397 *i*).
46. ***, Brevet austriac, 159.423, 26 august 1940.
47. Ferrero P., Gillet A.: Industrie Chimique Belge, XXXI-ème Congrès International de Chimie Industrielle, Liège, IX, 1958, pag. 715.

Un mare chimist ardelean

D. TODERICIU

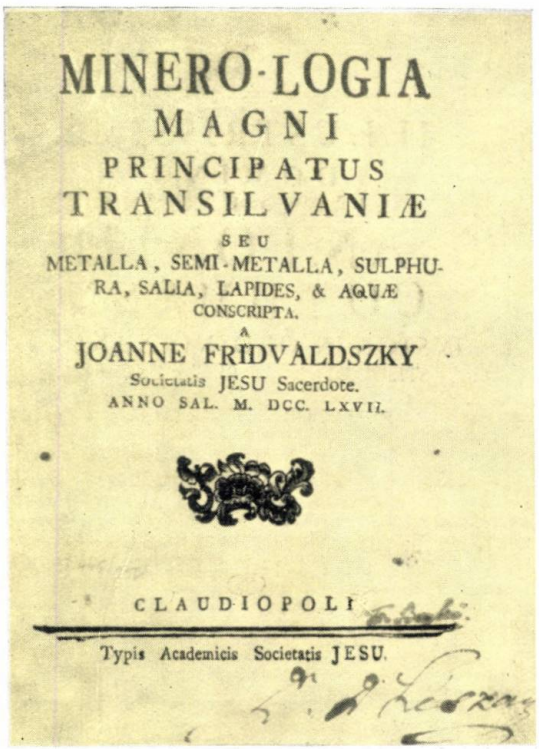
IOANNES FRIDVALSKI

Veacul al optsprezecelea reprezintă în istoria chimiei o perioadă în care aceasta, evoluînd de la «Chimistul sceptic» al lui R. Boyle la concepţiile de sinteză din gîndirea chimică a lui M. V. Lomonosov şi A. L. Lavoisier, se întoarce hotărît cu faţa spre practică, trecîndu-se la punerea bazelor adevăratei ştiinţe chimice.

Dezvoltarea chimiei prin acumularea de noi şi nenumărate date experimentale în epoca dominată de «eroarea creatoare» * a teoriei flogistonului a atras spre studiul ei pe toţi învăţaţii vremii preocupaţi de ştiinţele naturii. Alături de aceştia, fruntaşi ai intelectualităţii veacului se preocupă la rîndul lor de chimia proaspăt scăpată din ghearele alchimico-astrologiei. Pe diferite planuri această mişcare se manifestă şi în ţara noastră, mai precis în ţările romîneşti din acea vreme. D. Cantemir în Moldova, N. Mavrocordat în Ţara Romînească şi S. Köleseri în Ardeal deschid un secol bogat în manifestări chimice pe pămîntul romînesc.

Dacă învăţatul moldovean se mulţumeşte să-l admire, să-l imite şi apoi să-l discute, teoretic, pe van Helmont, manifestîndu-se creator pe planul filozofiei chimice teoretice în domeniul naturii materiei, dacă N. Mavrocordat îi ia «în duşmănie» pe chimişti – cărora le reproşează manipulările ignorînd că el însuşi face chimie atunci cînd combate «cu argumente întemeiate» lauda înălţată nicotinei de episcopul filozof, literat şi puţin chimist Grigoraşcu Mitrofan – în Ardeal lucrurile stau cu totul altfel. Aici se face chimie practică. Şi pentru că principala bogăţie a ţării sînt metalele, pentru că influenţa activităţii ştiinţifice germane din secolele precedente este aici mai vie, în Ardeal chimia începe prin metalurgie. Înainte de teorie, aici se face practică.

* Denumită astfel de Engels din cauza experimentărilor utile pe care ea le-a provocat (*n.a.*).



MINERO-LOGIA
MAGNI
PRINCIPATUS
TRANSILVANIÆ
SEU
METALLA, SEMI-METALLA, SULPHURA, SALIA, LAPIDES, & AQUÆ
CONSCRIPTA.
A
JOANNE FRIDVALDSZKY
Societatis JESU Sacerdote.
ANNO SAL. M. DCC. LXVII.

CLAUDIOPOLI

Typis Academicis Societatis JESU.

Aceasta explică de ce S. K ö l e s e r i — care-l studiase şi-l citează pe R. B o y l e — rămîne închis în turnul de fildeş al teoriei, alături de maestrul său şi colegi ai acestuia ca B o e r h a a v e şi de metalurgi de felul lui B i r i n g u c c i o, A g r i c o l a şi altora, îndoindu-se ca şi ei de alchimie şi combătîndu-l pe L e i b n i t z, în timp ce alţi chimişti şi iatrochimişti ai Ardealului fac practică.

Un astfel de «chimist» este şi I o a n n e s F r i d v a l s k i, şi încă un chimist de seamă. El este singurul care, deşi călugăr iezuit şi tipărindu-şi lucrări într-o tiparniţă religioasă, merge pe linia progresului, călăuzindu-se de idealul pe care atît de bine l-a definit M. V. L o m o n o s o v prin cuvintele: «a aşeza teoria pe bazele observaţiei, a corecta observaţia prin interpretarea teoretică, reprezintă cea mai potrivită cale de descoperire a adevărului».

Personalitatea omului de ştiinţă este reflectată mai bine decît de orice biografie de opera lui; acest dicton se aplică şi lui F r i d v a l s k i, a cărui lucrare, intitulată «Minerologia», este suficientă pentru a-l consacra, în cadrul istoriei chimiei din ţara noastră, ca o figură importantă în dezvoltarea chimiei din Ardeal.

Cele şapte părţi, dezvoltate în nenumărate paragrafe pe parcursul a 204 pagini, cuprind nu numai o amplă trecere în revistă a tuturor bogăţiilor minerale ale patriei sale, ci reprezintă în acelaşi timp o carte de chimie scrisă cu pricepere şi talent, o carte de istorie a dezvoltării unor tehnologii chimice şi metalurgice în Ardeal şi — fără intenţia precisă a autorului — una de geografie economică.

Sinceritatea, corectitudinea ştiinţifică, critica personală a informaţiei ştiinţifice, tehnice, teoretice, istorice ori geografice, analizarea şi indicarea izvoarelor folosite — iată marile calităţi ale «minerologiei», care de la început cuceresc cititorul.

Lucrarea este împărţită în şapte părţi distincte.

În prima parte, intitulată «Informaţie generală asupra Marelui principat al Transilvaniei», autorul face o scurtă incursiune în geografia fizică şi politică a patriei sale şi dă precizări topografice foarte utile, însoţite de o listă completă a tuturor localităţilor miniere ale provinciei.

Legînd în mod logic prezenţa minereurilor de modul de formare a reliefului ardelean, autorul explică, în lumina nu numai a părerilor ştiinţifice celor mai «moderne» pe vremea sa, ci şi după propriile sale idei — deosebit de juste — legătura dintre unele bogăţii miniere şi natura solului Transilvaniei. Trimiteri, note în subtext şi adnotări judicioase, completate cu multe referinţe din autori străini, dovedesc nu numai erudiţia lui F r i d v a l s k i, ci şi faptul că el înţelesese tot ceea ce citise. Informaţia istorică abundă; el explică toponimia locurilor despre care vorbeşte prin originea romînilor şi faptul că ei sînt majoritari «per omnem late Transilvaniam» (în toată Transilvania) * (pag. 14 şi 47).

În cea de-a doua parte a cărţii sale, F r i d v a l s k i se ocupă de metale, «corpuri» fosile, grele, fixe, ductile şi care pot fi topite, numărînd printre acestea aurul, argintul, cuprul, fierul, staniul şi plumbul.

Vrînd să explice natura metalelor, autorul alege dintre toate teoriile — şi nu circulau puţine în acea vreme — pe aceea a lui H e n r y J u s t i u s, expusă în tratatul «De Fossilibus», recent editat de Academia din Gottingen. Intrînd apoi în subiect, se ocupă în primul rînd de aur, citînd pe alocuri (de exemplu la pag. 28) pe S. K ö l e s e r i, ca mare autoritate în materie. Preocupat de tehnologia prelucrării, F r i d v a l s k i nu uită să amintească despre faptul că cei dintîi topitori de metale cu autorizaţie oficială din Ardeal au fost ţiganii, al căror voievod Toma Polgar primise acest drept printr-un rescript regal (regele Vladislav, 1496).

După ce rezumă legile care guvernează extracţia şi prelucrarea aurului în epoca sa, F r i d v a l s k i trece pe rînd în revistă principalele exploatări aurifere ale ţării (citînd de fiecare dată documentele care atestă vechimea întemeierii lor); Abrud, Baia de Criş, Buciumeni, Cărpiniş, Zlatna, Almaş, Băiţa, Baia de Arieş sînt principalele localităţi aurifere amintite de el.

Descrierea Abrudului, în special, este interesantă, deoarece aici el se referă la modul în care romînii prelucrau metalul, zugrăvindu-ne un tablou din care rezultă că mai toţi localnicii erau «aurari». El scrie:

...«*ita parte omni valacha gens Montes istos circumsidens quatit, impugnat, perforat neque contenta fereis intrumentas glebas et saxa eviscerare, majori ausu, tanto pulverum pyriorum apparatu montes labefactat, ut minutum horarium nullum intercessise testis fuerim, quo saepe non exauditus fuisset tonitus, fragorque vi pulverum inferne superius, omni ex latere excitatus...*»

... astfel că toţi valachii locuind în aceşti munţi îi zguduie, sfredelesc, perforează şi, nemulţumiţi de-a eviscera pămîntul şi pietrele cu instrumente de fier, dărîmă munţii utilizînd atita praf de puşcă încît după cum am fost martor, nu e minut pe ceas în care să nu se audă mai puternic decît în iad, tunetul şi pocnetul produs de jur împrejur de tăria pulberii...

Descriind Baia de Arieş, F r i d v a l s k i menţionează existenţa a 36 de cuptoare vechi de topit, dintre care unele situate în «Valea Ciorii», el precizează că acest aşezămînt metalifer datează din anul 1325, citînd cîteva vechi diplome oficiale.

În continuare, el aminteşte că într-un sat situat nu departe de Abrud (Abrudzeller) există un lac artificial ale cărui ape mînă şasezeci şi două de mori de minereu care deservesc topitoriile de aur.

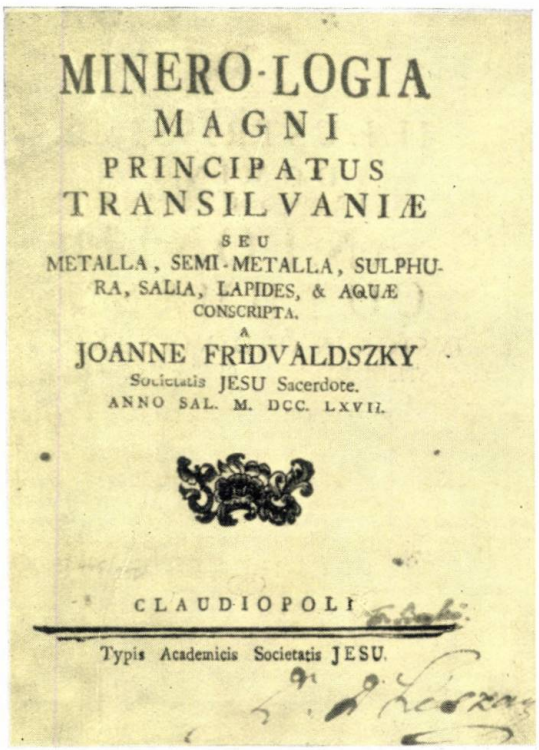
De o interesantă descriere se bucură şi Zlatna, unde «trăieşte marele învăţat în ale Metallurgiei Domnul de Neumann». După F r i d v a l s k i instalaţiile de prelucrare a aurului din Zlatna datează din anul 1365, din vremea regelui ungar Ludovic şi a voievodului ardelean Dionisie. În anexa cărţii — figurile 2 şi 3 — F r i d v a l s k i dă planul minelor de aur de lîngă această localitate.

Epuizînd descrierea exploatării aurului, autorul se ocupă mult mai pe scurt de restul metalelor, amintind că în Transilvania există puţine locuri din care se poate scoate numai argint curat. Descriind extracţia plumbului, el aminteşte de celebra carte a lui K u n k e l — Ars Vitraria —, consacrată fabricării sticlei. De asemenea, F r i d v a l s k i menţionează că staniul, scos din părţile secuieşti, este prelucrat la Zlatna (pag. 103) şi vorbeşte şi despre prelucrarea fierului găsit în jurul satului Telek şi la Torocsko (în munţii Trascăului); el încheie trecerea în revistă a metalelor cu cuprul — întîlnit din abundenţă în munţii Rez şi în Banat, sub formă de calcopirită (pag. 84) **.

Înainte de a încheia capitolul referitor la metale, F r i d v a l s k i dedică un scurt paragraf «operei monetale» (baterii

* El scrie: Am spus mai înainte că Abrud Banya şi-a luat numele după valahicul Awrud, nu trebuie să ne mirăm de aceasta căci Valahii sînt în majoritate în toate părţile Transilvaniei (*n.a.*).

** Vorbind despre alaun, Fridvalski precizează că vitriolul (acidul sulfuric) se «confecţionează» la Zlatna din pirite (*n.a.*).



MINERO-LOGIA
MAGNI
PRINCIPATUS
TRANSILVANIÆ
SEU
METALLA, SEMI-METALLA, SULPHURA, SALIA, LAPIDES, & AQUÆ
CONSCRIPTA.
A
JOANNE FRIDVALDSZKY
Societatis JESU Sacerdote.
ANNO SAL. M. DCC. LXVII.

CLAUDIOPOLI

Typis Academicis Societatis JESU.

Aceasta explică de ce S. K ö l e s e r i — care-l studiase şi-l citează pe R. B o y l e — rămîne închis în turnul de fildeş al teoriei, alături de maestrul său şi colegi ai acestuia ca B o e r h a a v e şi de metalurgi de felul lui B i r i n g u c c i o, A g r i c o l a şi altora, îndoindu-se ca şi ei de alchimie şi combătîndu-l pe L e i b n i t z, în timp ce alţi chimişti şi iatrochimişti ai Ardealului fac practică.

Un astfel de « chimist » este şi I o a n n e s F r i d v a l s k i, şi încă un chimist de seamă. El este singurul care, deşi călugăr iezuit şi tipărindu-şi lucrări într-o tiparniţă religioasă, merge pe linia progresului, călăuzindu-se de idealul pe care atît de bine l-a definit M. V. L o m o n o s o v prin cuvintele: « a aşeza teoria pe bazele observaţiei, a corecta observaţia prin interpretarea teoretică, reprezintă cea mai potrivită cale de descoperire a adevărului ».

Personalitatea omului de ştiinţă este reflectată mai bine decît de orice biografie de opera lui; acest dicton se aplică şi lui F r i d v a l s k i, a cărui lucrare, intitulată « Minerologia », este suficientă pentru a-l consacra, în cadrul istoriei chimiei din ţara noastră, ca o figură importantă în dezvoltarea chimiei din Ardeal.

Cele şapte părţi, dezvoltate în nenumărate paragrafe pe parcursul a 204 pagini, cuprind nu numai o amplă trecere în revistă a tuturor bogăţiilor minerale ale patriei sale, ci reprezintă în acelaşi timp o carte de chimie scrisă cu pricepere şi talent, o carte de istorie a dezvoltării unor tehnologii chimice şi metalurgice în Ardeal şi — fără intenţia precisă a autorului — una de geografie economică.

Sinceritatea, corectitudinea ştiinţifică, critica personală a informaţiei ştiinţifice, tehnice, teoretice, istorice ori geografice, analizarea şi indicarea izvoarelor folosite — iată marile calităţi ale « minerologiei », care de la început cuceresc cititorul.

Lucrarea este împărţită în şapte părţi distincte.

În prima parte, intitulată « Informaţie generală asupra Marelui principat al Transilvaniei », autorul face o scurtă incursiune în geografia fizică şi politică a patriei sale şi dă precizări topografice foarte utile, însoţite de o listă completă a tuturor localităţilor miniere ale provinciei.

Legînd în mod logic prezenţa minereurilor de modul de formare a reliefului ardelean, autorul explică, în lumina nu numai a părerilor ştiinţifice celor mai « moderne » pe vremea sa, ci şi după propriile sale idei — deosebit de juste — legătura dintre unele bogăţii miniere şi natura solului Transilvaniei. Trimiteri, note în subtext şi adnotări judicioase, completate cu multe referinţe din autori străini, dovedesc nu numai erudiţia lui F r i d v a l s k i, ci şi faptul că el înţelesese tot ceea ce citise. Informaţia istorică abundă; el explică toponimia locurilor despre care vorbeşte prin originea romînilor şi faptul că ei sînt majoritari « per omnem late Transilvaniam » (în toată Transilvania) * (pag. 14 şi 47).

În cea de-a doua parte a cărţii sale, F r i d v a l s k i se ocupă de metale, « corpuri » fosile, grele, fixe, ductile şi care pot fi topite, numărînd printre acestea aurul, argintul, cuprul, fierul, staniul şi plumbul.

Vrînd să explice natura metalelor, autorul alege dintre toate teoriile — şi nu circulau puţine în acea vreme — pe aceea a lui H e n r y J u s t i u s, expusă în tratatul « De Fossilibus », recent editat de Academia din Gottingen. Intrînd apoi în subiect, se ocupă în primul rînd de aur, citînd pe alocuri (de exemplu la pag. 28) pe S. K ö l e s e r i, ca mare autoritate în materie. Preocupat de tehnologia prelucrării, F r i d v a l s k i nu uită să amintească despre faptul că cei dintîi topitori de metale cu autorizaţie oficială din Ardeal au fost ţiganii, al căror voievod Toma Polgar primise acest drept printr-un rescript regal (regele Vladislav, 1496).

După ce rezumă legile care guvernează extracţia şi prelucrarea aurului în epoca sa, F r i d v a l s k i trece pe rînd în revistă principalele exploatări aurifere ale ţării (citînd de fiecare dată documentele care atestă vechimea întemeierii lor); Abrud, Baia de Criş, Buciumeni, Cărpiniş, Zlatna, Almaş, Băiţa, Baia de Arieş sînt principalele localităţi aurifere amintite de el.

Descrierea Abrudului, în special, este interesantă, deoarece aici el se referă la modul în care romînii prelucrau metalul, zugrăvindu-ne un tablou din care rezultă că mai toţi localnicii erau « aurari ». El scrie:

...« *ita parte omni valacha gens Montes istos circumsidens quatit, impugnat, perforat neque contenta fereis intrumentas glebas et saxa eviscerare, majori ausu, tanto pulverum pyriorum apparatu montes labefactat, ut minutum horarium nullum intercessise testis fuerim, quo saepe non exauditus fuisset tonitus, fragorque vi pulverum inferne superius, omni ex latere excitatus...* »

... *astfel că toţi valachii locuind în aceşti munţi îi zguduie, sfredelesc, perforează şi, nemulţumiţi de-a eviscera pămîntul şi pietrele cu instrumente de fier, dărîmă munţii utilizînd atîta praf de puşcă încît după cum am fost martor, nu e minut pe ceas în care să nu se audă mai puternic decît în iad, tunetul şi pocnetul produs de jur împrejur de tăria pulberii...*

Descriind Baia de Arieş, F r i d v a l s k i menţionează existenţa a 36 de cuptoare vechi de topit, dintre care unele situate în « Valea Ciorii », el precizează că acest aşezămînt metalifer datează din anul 1325, citînd cîteva vechi diplome oficiale.

În continuare, el aminteşte că într-un sat situat nu departe de Abrud (Abrudzeller) există un lac artificial ale cărui ape mînă şasezeci şi două de mori de minereu care deservesc topitoriile de aur.

De o interesantă descriere se bucură şi Zlatna, unde « trăieşte marele învăţat în ale Metallurgiei Domnul de Neumann ». După F r i d v a l s k i instalaţiile de prelucrare a aurului din Zlatna datează din anul 1365, din vremea regelui ungar Ludovic şi a voievodului ardelean Dionisie. În anexa cărţii — figurile 2 şi 3 — F r i d v a l s k i dă planul minelor de aur de lîngă această localitate.

Epuizînd descrierea exploatării aurului, autorul se ocupă mult mai pe scurt de restul metalelor, amintind că în Transilvania există puţine locuri din care se poate scoate numai argint curat. Descriind extracţia plumbului, el aminteşte de celebra carte a lui K u n k e l — Ars Vitraria —, consacrată fabricării sticlei. De asemenea, F r i d v a l s k i menţionează că staniul, scos din părţile secuieşti, este prelucrat la Zlatna (pag. 103) şi vorbeşte şi despre prelucrarea fierului găsit în jurul satului Telek şi la Torocsko (în munţii Trascăului); el încheie trecerea în revistă a metalelor cu cuprul — întîlnit din abundenţă în munţii Rez şi în Banat, sub formă de calcopirită (pag. 84) **.

Înainte de a încheia capitolul referitor la metale, F r i d v a l s k i dedică un scurt paragraf « operei monetale » (baterii

* El scrie: Am spus mai înainte că Abrud Banya şi-a luat numele după valahicul Awrud, nu trebuie să ne mirăm de aceasta căci Valahii sînt în majoritate în toate părţile Transilvaniei (*n.a.*).

** Vorbind despre alaun, Fridvalski precizează că vitriolul (acidul sulfuric) se « confecţionează » la Zlatna din pirite (*n.a.*).

monezilor), împrumutînd destul de mult din « Auraria Romano-Dacica » a lui S. Köleseri. Acest paragraf este deosebit de important, deoarece aici autorul — după ce laudă pe metalurgul Hammerschmidt din Alba Iulia — informează despre o « admirabilă fabrică » în care se separă aurul de argint şi care a dus faima Albei Caroline (numele din acea epocă al oraşului Alba-Iulia) în tot imperiul austriac.

O dată cu cea de-a treia parte a cărţii sale, Fridvalski pătrunde tot mai mult pe făgaşul chimiei, ocupîndu-se acum de semimetale.

„Semi-metallum est corpus specificae quidem gravitalis vel volatile est vel igni resistit vel malleari nequit...“

Semimetal este corpul de o anumită greutate specifică dar volatil şi care ori rezistă focului, ori nu e maleabil...

În lumina acestei definiţii proprii epocii, pentru Fridvalski semimetale sînt mercurul, antimoniul, bismutul, zincul şi arsenul.

Ocupîndu-se de mercur, autorul prezintă în întregime procesul tehnologic de obţinere a acestuia (pag. 124—125). El aminteşte despre fabrica de « mercurii sublimati » de la Alba-Iulia, de lîngă satul Micesti de azi (Kis Falu), pe care o laudă nu numai pentru activitatea în sprijinul industriei prelucrării aurului, ci şi pentru satisfacerea nevoilor de mercur (chimice şi medicale).

În continuare sînt descrise pe rînd antimoniul, bismutul şi arsenul, indicîndu-se locurile în care pot fi extrase („din sărurile ale lor“).

În a patra parte a operei sale, Fridvalski se ocupă de sulfuri — nume sub care desemnează substanţele acido-alcaline inflamabile. Între acestea el aşază şi pe cele bituminoase, făcînd o deosebit de interesantă relatare asupra petrolului şi chiar a gazului metan din Ardeal (pe care nu-l cunoaşte ca atare, dar menţionează aprinderea emanaţiilor gazoase din unele fîntîni de lîngă Mediaş).

Ajuns la cea de-a cincea parte a lucrării sale, Fridvalski se ocupă de săruri acide, alcaline şi, în final, şi de sarea comună.

În această parte a lucrării Fridvalski expune procese tehnologice, dînd mult mai multe amănunte chimice; el îşi presară lucrarea cu reţete proprii. De pildă, în cadrul descrierii sărurilor alcaline, după ce vorbeşte despre borax — susţinînd că acesta se află în mare cantitate în muntele Dealul Popii de lîngă Rodna — el dă reţete de preparare a unor medicamente pe bază de săruri de bor. Iată un exemplu de « sare sedativă ».

« Rp. 4 uncii Borax dizolvat în apă caldă
1 uncie şi 2 drahme de ulei de vitriol »
(urmează specificarea manipulărilor).

După o amplă descriere a sării comune (pag. 155—158), cu care prilej expune nu numai extracţia acesteia în general, ci şi principalele saline ale ţării, Fridvalski trece în cea de-a VI-a parte a operei sale la descrierea « pămînturilor şi pietrelor ». Aici se ocupă, între altele, de calcaruri, feldspaţi etc.

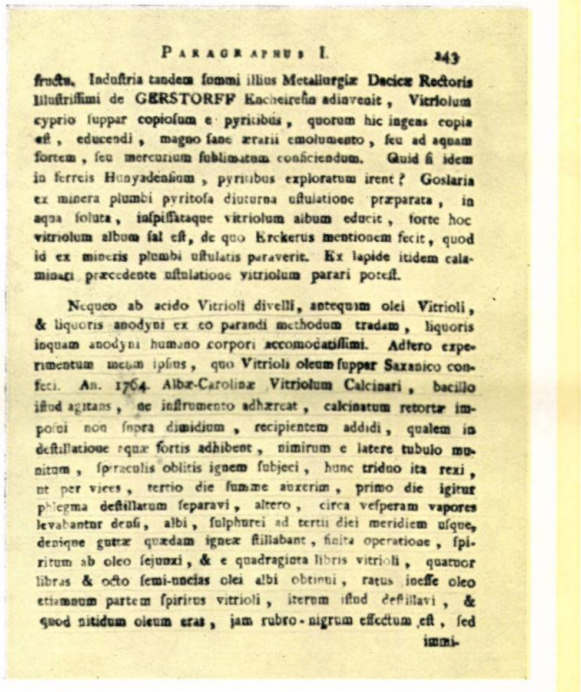
În ultima parte a lucrării sale, « despre ape », autorul trece în revistă şi apele minerale ale Transilvaniei.

Departe de a fi numai o relatare a celor văzute sau întreprinse de alţii, în părţile de chimie aplicată cartea lui Fridvalski cuprinde şi multe date, idei şi experienţe proprii. Vom cita două exemple:

1. La pagina 125 — partea a VI-a — despre sulfuri. Credincios spiritului cărţii, autorul dă definiţia ştiinţifică din acea vreme. Părîndu-i-se însă neclară, el o precizează şi de fapt o corectează după părerea sa proprie, mult mai apropiată de adevăr:

„Sulphur est concretum minerale salino bituminosum flamma concepta ardens et fummos corrosivos acido salino de se spargens seu phlogiston propio indole ignescens.

Mea sententia: sulphur est concretum acido-salinum inflamabile“.



PARAGRAPHUS I. 243

fructu. Induſtria tandem ſummi illius Metallurgiæ Daciæ Rectoris Illuſtriſſimi de GERSTORFF Kacheirefia adiuvenit, Vitriolum cyprio ſuppar copioſum e pyritibus, quorum hic ingens copia eſt, educendi, magno ſane ærarii emolumento, ſeu ad aquam fortem, ſeu mercurium ſublimatum conficiendum. Quid ſi idem in ferreis Hunyadenſium, pyritibus exploratum irent? Goslaria ex minera plumbi pyritoſa diuturna uſtulatione præparata, in aqua ſoluta, inſpiſſataque vitriolum album educit, forte hoc vitriolum album ſal eſt, de quo Erckerus mentionem fecit, quod id ex minoris plumbi uſtulatis paraverit. Ex lapide itidem calaminari præcedente uſtulatione vitriolum parari poteſt.

Nequeo ab acido Vitrioli divelli, antequam olei Vitrioli, & liquoris anodyni ex eo parandi methodum tradam, liquoris inquam anodyni humano corpori accomodatiſſimi. Adfero experimentum meum ipſius, quo Vitrioli oleum ſuppar Saxonico confecti. An. 1764. Albæ-Carolinæ Vitriolum Calcinari, bacillo iſtud agitans, ne inſtrumento adhæreat, calcinatum retortæ impoſui non ſupra dimidium, recipientem addidi, qualem in deſtillatione aquæ fortis adhibent, nimirum e latere tubulo munitum, ſpiraculis obtitis ignem ſubjeci, hunc triduo ita rexi, ut per vices, tertio die fumare auderim, primo die igitur phlegma deſtillatum ſeparavi, altero, circa veſperam vapores levabantur denſi, albi, ſulphurei ad tertii diei meridiem uſque, denique guttæ quædam igneæ ſtillabant, finita operatione, ſpiritum ab oleo ſejunxi, & e quadragiota libris vitrioli, quatuor libras & octo ſemi-uncias olei albi obtinui, ratus ineſſe oleo etiamnum partem ſpiritus vitrioli, iterum iſtud deſtillavi, & quod nitidum oleum erat, jam rubro-nigrum effectum eſt, ſed immi-

Substanţa sulfuroasă este o concreţiune minerală, salină, bituminoasă, arzînd în flacără şi emanînd fum corosiv acido-salin sau flagiston, inflamabil de la sine.

Părerea mea: substanţa sulfuroasă este o concreţiune acido-salină inflamabilă.

2. La pagina 143, Fridvalski relatează o experienţă proprie („adfero experimentum meum ipsius“) întreprinsă la Alba-Iulia, în anul 1764, prin care a preparat acid sulfuric concentrat după metoda saxonă; el a obţinut, plecînd de la sulfat, « din 40 livre de vitriol, 4 livre şi 8 jumătăţi de uncie de ulei alb de vitriol ». De asemenea, în cele ce urmează (pag. 144) el arată cum, plecînd de la acid sulfuric şi alcool, a preparat în cele din urmă faimoasa « licoare anodină » a iatrochimiştilor.

Un alt aspect al activităţii chimice a lui Ioannes Fridvalski este acel al lucrărilor sale de cercetare. Prin analizele chimice şi determinările analitice efectuate asupra sărurilor, substanţelor bituminoase şi minereurilor ardelene, Fridvalski este iniţiatorul celor dintîi cercetări chimice sistematice asupra resurselor de materii prime chimice ale ţării.

Toate acestea permit ca Ioannes Fridvalski să fie considerat drept un mare chimist ardelean din secolul al XVIII-lea şi un precursor al cercetării chimice din ţara noastră.

Bibliografie

1. Fridvalski I., Minerologie, Cluj, 1767, Biblioteca Centrală de Stat II, 46 424.
2. Todericiu D., De la alchimie la chimia modernă, S.R.S.C., 1960.

Spectroscopie chimică aplicată

M. STERGHIU-FRIMESCU și D. SĂNDULESCU

Aparate spectrale cu rețea de difrație

Dispersia spectrală se poate obține și prin difracția prin rețele; rețeaua este un sistem optic constituit dintr-un număr mare de fante fine egale, paralele și egal depărtate una de alta, pe o suprafață metalică din sticlă sau din materiale plastice, copii sau replice. Fante sînt denumite de obicei « trăsăturile » rețelei. O rețea este caracterizată prin perioada rețelei (a), definită ca distanța dintre două puncte omologe succesive, sau prin numărul de trăsături pe unitatea de lungime $\left(n = \frac{1}{a}\right)$.

Rețelele cele mai folosite în spectroscopia în domeniul vizibil și ultraviolet conțin peste 500 de trăsături pe mm, avînd o lungime totală a suprafeței trasate de 10—15 cm.

Aparatele spectrale pot folosi rețele plane, prin reflexie

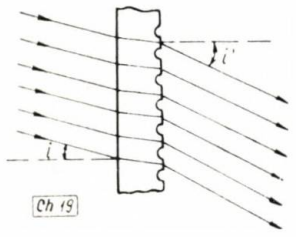


Fig. 14. Rețea de fază pentru transmisia luminii.

sau transmisie, sau rețele concave prin reflexie, care îndeplinesc și rolul de lentilă convergentă.

La rețelele plane prin transmisie (confecționate din sticlă) trăsăturile sînt opace, astfel încît lumina incidentă trebuie să traverseze lama de sticlă prin porțiunile dintre striații (fig. 14).

Pentru o rețea ideală, drumul parcurs în material este egal pentru toate radiațiile, astfel încît nu intervine în calculul diferenței de drum; unghiurile de incidență și de difracție, i respectiv i' corespund unghiurilor determinate de raze și normala la rețea.

În tehnica constructivă a spectrografelor se preferă rețelele de reflexie (fig. 15), care se obțin prin trasarea striațiilor regulate pe o placă metalică; striațiile se comportă ca suprafețe nereflectante. Figura 15 conține și elementele geometrice necesare calculării diferenței de drum.

Avantajul acestor rețele (de reflexie) constă în faptul că perfecta omogeneitate a materialului nu mai reprezintă o condiție importantă. Un alt avantaj al rețelelor de reflexie constă în lărgirea domeniului de aplicare de la infraroșu la ultraviolet, deci în domeniile în care sticla are o absorbanță ridicată.

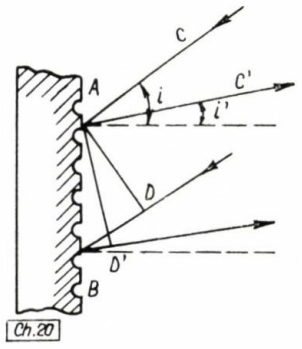


Fig. 15. Rețea de fază pentru reflexia luminii.

Difracția luminii prin rețele plane

O sursă punctiformă monocromatică, situată în focarul lentilei colimatoare, trimite pe o rețea plană raze paralele; lumina difractată este focalizată de lentila camerei-obiectiv și observată în planul său focal. Se consideră A și B centrele a două trăsături consecutive ale rețelei și a — perioada rețelei. Raza incidentă atinge punctul B cu un avans $BD = a \sin i$ față de punctul A; raza difractată a parcurs în plus drumul $BE = a \sin i'$. Diferența de drum între razele difractate de cele două fante este deci $\delta = a (\sin i - \sin i')$.

Din studiul interferenței * se știe că intensitatea vibrației este maximă cînd toate vibrațiile difractate de fantele rețelei

* C. Landsberg, Optica, Editura Tehnică, 1958.

sînt în concordanţă de fază, deci atunci cînd δ este egal cu un număr întreg de lungimi de undă λ:

$$\delta = a\ (\sin\ i - \sin\ i') = \pm k\lambda \qquad (1)$$

sau:

$$\sin\ i' = \sin\ i \pm kn\lambda, \qquad (2)$$

în care $n = \frac{1}{a}$.

Maximele de intensitate corespunzătoare acestor direcţii se numesc « maxime principale ».

Pe de altă parte, se observă că vibraţiile difractate prin două trăsături alăturate ale reţelei prezintă între ele o diferenţă de fază:

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi a}{\lambda}\ (\sin\ i - \sin\ i'), \qquad (3)$$

care creşte pe măsură ce diferenţa dintre unghiurile i şi i' este mai mare. Pentru direcţiile care corespund maximelor principale ($\delta = k\lambda$), diferenţele de fază sînt $\varphi = 2\pi k$.

Se poate demonstra că un maxim principal de ordinul k urmat de un minim egal cu zero, corespunzător la diferenţa

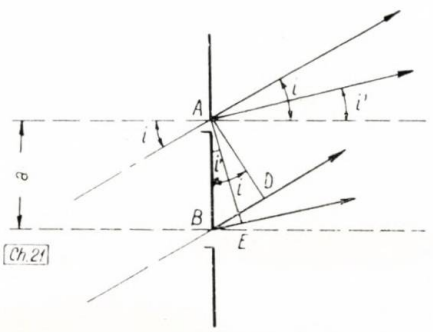


Fig. 16. Difracţia la transmisia luminii printr-o reţea de amplitudine.

de fază între vibraţiile difractate prin două trăsături consecutive, este egal cu $2k\pi + \frac{2\pi}{N}$, iar diferenţa de drum corespunzătoare este $k\lambda + \frac{\lambda}{N}$, în care N este numărul total de trăsături ale reţelei (numărul de trăsături din reţea iluminate).

Între două maxime principale consecutive există $n-1$ minime nule, pentru care $\varphi = \frac{2\pi}{N}(kN + k')$ şi $\delta = k\lambda + k'\frac{\lambda}{N}$, în care k' este un număr întreg, care variază între 1 şi $N-1$, deoarece pentru $k' = 0$ şi $k' = N$ se obţin maximele principale, k şi $k+1$. Două minime nule consecutive sînt separate de un nou maxim, numit maxim secundar, mult mai slab în intensitate decît maximele principale (sînt $N-2$ maxime secundare între două maxime principale).

Ordinul spectrului. Dacă se presupune că lumina incidentă este albă, fiecare radiaţie monocromatică din componenţa ei dă o serie de imagini în planul focal de observaţie care corespund condiţiei de maxim (ecuaţia 1). Pentru $k = 0$ toate imaginile se suprapun ($i = i'$) şi se formează o imagine centrală albă; de o parte şi de alta a acestei imagini centrale se formează figurile de difracţie corespunzătoare la $k = 1$, denumite « spectre de ordinul întîi », şi altele corespunzătoare la $k = 2$, denumite « spectre de ordinul doi » etc. Spectrele sînt simetrice faţă de imaginea centrală; dacă se consideră f distanţa focală a obiectivului L (fig. 17) şi dacă unghiurile i' sînt mici, distanţa d a imaginii de ordinul k, dată de radiaţia cu lungime de undă λ, faţă de imaginea centrală, este $d = fi' = knf\lambda$, pentru cazul unei incidenţe normale ($i = 0$). Distanţele imaginilor sînt proporţionale cu lungimile de undă şi nu depind pentru o reţea dată decît de lungimea de undă a radiaţiei difractate. Se observă că pentru $k_1\lambda_1 = k_2\lambda_2$ se obţin suprapuneri de maxime (alb de ordin superior).

Reţele de fază şi de amplitudine. Studiul distribuţiei energiei în spectrele de diferite ordine a arătat că partea cea mai importantă de energie corespunde spectrului de ordinul zero,

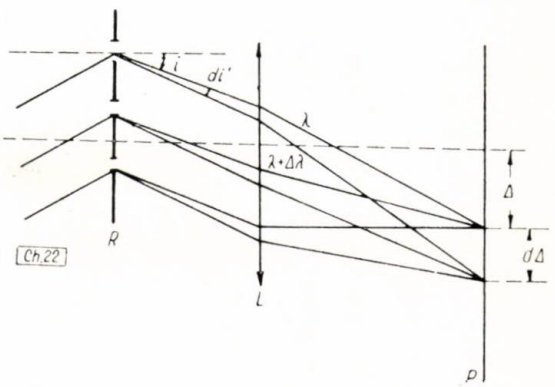


Fig. 17. Dispersia prin reţele de difracţie.

iar pe măsură ce ordinul creşte energia descreşte rapid. Aparatele spectrale ar trebui astfel să corespundă la luminozităţi foarte mici. Modificarea distribuţiei energiei în spectre de diferite ordine se face prin alegerea unui profil anumit al trăsăturii care asigură o diferenţă de drum suplimentară la fiecare trăsătură a reţelei, şi energia poate fi astfel concentrată într-un spectru de ordin anumit. Aceste reţele (de transmisie, dar în special de reflexie) care modulează faza în frontul de undă al razei poartă denumirea de reţele de fază, spre deosebire de reţelele de amplitudine, care modifică amplitudinea vibraţiei. Întrebuinţarea reţelelor de fază permite construirea unor spectrografe de difracţie cu o luminozitate comparabilă cu cea a spectrografului cu prismă.

Dispersia prin reţele. Dispersia prin reţele, în mod asemănător cu cazul prismelor, poate fi reprezentată prin dispersia liniară reciprocă (Å/mm) sau prin dispersia unghiulară (rad/Å).

Dispersia unghiulară măsoară variaţia unghiului de difracţie cu lungimea de undă $\frac{di'}{d\lambda}$.

Prin diferenţierea ecuaţiei (1) se obţine $\cos\ i'di = kn d\lambda$ şi deci dispersia unghiulară pentru o incidenţă normală va fi dată de relaţia:

$$\frac{di'}{d\lambda} = \frac{kn}{\cos\ i'}, \qquad (4)$$

de unde rezultă că dispersia unghiulară depinde de ordinul spectrului k, de numărul de trăsături n şi de unghiul de difracţie; pentru o reţea dată, valoarea dispersiei este constantă (sau aproape constantă) independentă de lungimea de undă (dispersie « normală »), spre deosebire de prismă. Astfel, pentru o reţea cu 500 de trăsături pe milimetru, domeniul vizibil se întinde într-un unghi de 25°, iar pentru o prismă de flint cu $A = 60°$ acelaşi domeniu spectral este acoperit de un unghi de 6°; rezultă că dispersia unui spectrograf cu reţea poate fi compensată de patru spectrografe cu prismă.

De multe ori, pentru caracterizarea aparatului spectral se foloseşte dispersia liniară reciprocă, adică distanţa dintre două radiaţii λ şi $\lambda + \Delta\lambda$, măsurată în planul focal al obiectivului.

Din figura 4 se observă că:

$$\Delta = f\,\mathrm{tg}\,i',$$

iar pentru unghiuri mici $\Delta \simeq fi'$, unde f este distanţa focală a lentilei. Dispersia liniară $\frac{d\lambda}{d\Delta}$ este dată de relaţia:

$$\frac{d\lambda}{d\Delta} = f\frac{di'}{d\lambda} = f\frac{kn}{\cos\ i'}. \qquad (5)$$

Puterea de separare (rezoluție) a unei rețele. După cum s-a arătat în cazul prismei, criteriul optic folosit la separarea a două radiații luminoase corespunde cu criteriul lui Rayleigh. Expresia dispersiei unghiulare permite calculul puterii de separare în mod analog cu cazul prismei. Observînd că primul minim în spectrele de difracție corespunde la $k = k_1 \pm \frac{1}{N}$, conform ecuației dispersiei unghiulare ($\theta = i'$):

$$\lambda \delta k = a \cos \theta \, d\theta \text{ cu } \delta k = \frac{1}{N}$$

se obține $\delta\theta_R = \dfrac{\lambda}{Na \cos \theta}$. (6)

Cu ecuația cunoscută (ecuațiile 30 și 31, partea I) se obține pentru o incidență normală:

$$P = \frac{\lambda}{\delta\lambda_R} = \frac{\lambda \left(\dfrac{d\theta}{d\lambda} \right)}{\delta\theta_R} = \frac{\dfrac{\lambda k}{a \cos \theta}}{\dfrac{\lambda}{Na \cos \theta}} = Nk, \qquad (7)$$

în care k este ordinul spectrului și N numărul de trăsături din porțiunea iluminată a rețelei.

Ecuația este valabilă în cazul ambelor tipuri de rețele, de amplitudine și de fază (de transmisie și reflexie).

Puterea de separare a unei rețele depinde de ordinul spectrului și de numărul de trăsături pe unitatea de lungime a rețelei și de lungimea rețelei. Astfel pentru o rețea cu 50 000 de trăsături ($N = 500$ mm^{-1} și $l = 10$ cm) se calculează o putere de separare de $P = 50\,000$ pentru primul ordin și $P = 100\,000$ pentru al doilea ordin.

Montajul cel mai cunoscut corespunde montajului Ebert: o oglindă concavă mare ilumineză rețeaua plană cu un fascicul paralel și focalizează radiațiile dispersate, pe placa fotografică. Montajul Ebert este stigmatic și acromatic și deci toate radiațiile dispersate, indiferent de lungimea de undă, sînt focalizate pe placă fără modificarea distanței oglindă-placă fotografică.

Modificarea domeniului spectral se realizează ușor prin rotirea rețelei.

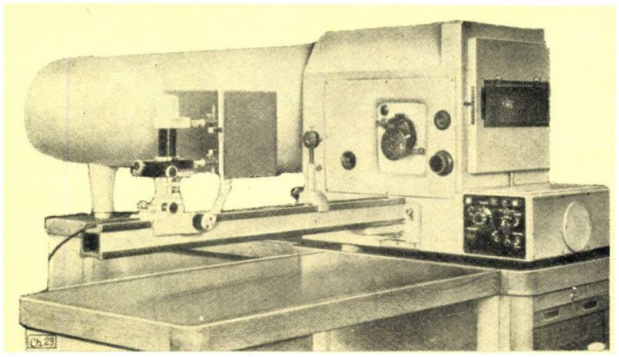
Tipuri de spectrografe cu rețea plană. Printre cele mai cunoscute spectrografe cu rețea plană se numără spectrograful Zeiss, cu rețea plană cu o distanță focală de 2 m, și spectrograful DFS-8.

Spectrograful de 2 m cu rețea plană folosește o rețea cu 650 de trăsături pe milimetru, cu o dispersie liniară de 7,4 Å/mm pentru ordinul întîi și 3,7 Å/mm pentru spectrele de ordinul doi. Domeniul spectral pentru ordinul întîi, cuprins între 2 000 și 28 000 Å, este înregistrat pe plăci de 24 cm, iar pentru ordinul doi, cuprins între 2 000 și 14 000 Å, pe lungimi de placă de 30 cm. Spectrograful este indicat pentru analizele spectrochimice de emisie.

Spectrograful DFS-8 de fabricație sovietică corespunde domeniului spectral de 2 000 — 10 000 Å și folosește o rețea de 1 200 de trăsături/mm. Valoarea medie a dispersiei liniare este 3 Å/mm (pentru ordinul întîi).

Aceste aparate spectrale, cu putere mare de separare, sînt folosite în studiul spectrelor foarte bogate în linii.

Fig. 18. Spectrograful Zeiss cu rețea plană.



Rețele concave

Obținerea unui spectru cu o dispersie ridicată cu ajutorul unei rețele plane presupune folosirea a două lentile excepțional de bune, pentru a realiza paralelismul razelor provenite de la sursă (colimatorul) și pentru a focaliza spectrele de difracție la o distanță finită (lentila camerei).

Pe de altă parte, o cantitate de energie luminoasă este pierdută prin reflexie, pe suprafața rețelei plane, sau prin absorbție, în materialul rețelei. Această absorbție împiedică în special folosirea rețelelor plane la studiul spectrelor în domeniul ultraviolet.

Rezolvarea acestor dificultăți a fost făcută de R o w l a n d, care a construit o rețea pe o suprafață metalică sferică concavă, cu o rază de curbură mare. Pe de altă parte, rețelele concave au permis extinderea domeniului spectral de utilizare pînă la lungimi de undă mici, aproape de 90 Å, deci în domeniul razelor X moi (în vid).

Rețeaua concavă, fanta și planul de înregistrare sînt situate pe un cerc, denumit «cercul lui Rowland», conform figurii 19; trebuie să se remarce că dimensiunile din figură sînt mult exagerate, deoarece, practic, $\theta \approx 0{,}01$ radiani.

În general, rețeaua și camera de înregistrare sînt termo-

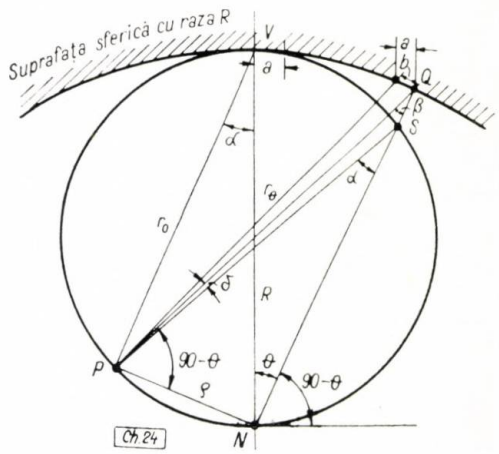


Fig. 19. Elementele cercului Rowland.

statate, deoarece o dilatare a intervalului dintre trăsăturile rețelei are ca efect deplasarea radiațiilor.

Se consideră că fanta situată în N este iluminată cu o radiație de lungime de undă λ. Raza difractată de punctul V al rețelei în P satisface condiția cunoscută:

$$k\lambda = \delta r_V = a \sin \alpha.$$

Raza difractată de rețea din Q înspre P dă o diferență de drum pentru fiecare trăsătură (diferență de drum diferențială) egală cu δr_Q; deoarece perioada rețelei în Q este $b = \dfrac{a}{\cos \theta}$, obținerea unui spectru net pentru deschiderea dintre V și Q este asigurată dacă:

$$\delta r_Q \approx k\lambda \approx b \sin \beta = \frac{a \sin \beta}{\cos \theta}.$$

Diferența de drum pentru o trăsătură a rețelei între frontul de undă Huyghens și arcul sferic care trece prin P este, deci:

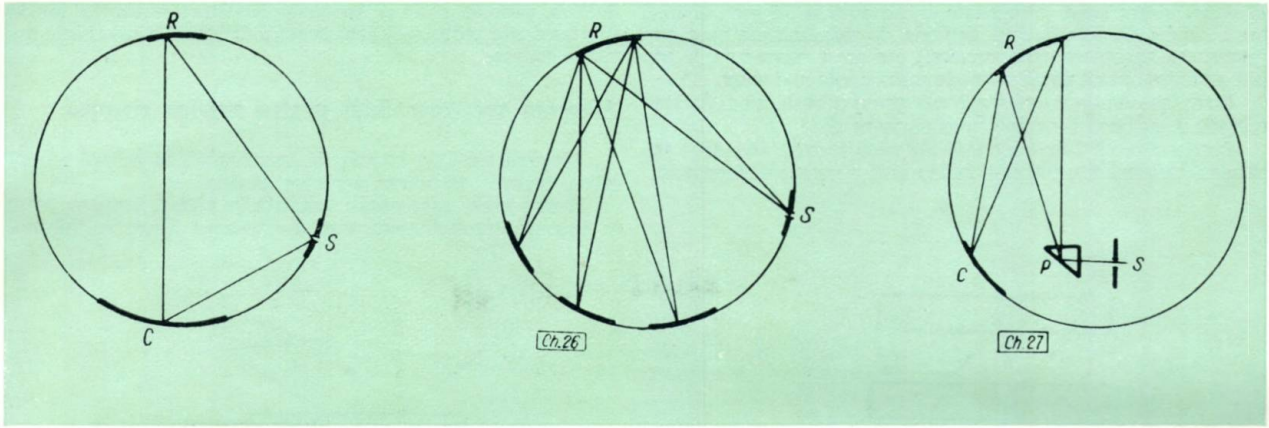
$$\varepsilon_Q = \delta r_V - \delta r_Q = k\lambda \left(1 - \frac{1}{\cos \theta} \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} \right),$$

ε_Q fiind o cantitate foarte mică.

Cu ajutorul figurii 19, din triunghiul ΔPQN, conform legii sinusurilor și observînd că diferența $\alpha - \beta = \delta$ este foarte mică, se stabilește

$$\frac{\sin \beta}{Q} = \frac{\sin \left(\dfrac{\pi}{2} - \theta + \delta \right)}{R} = \frac{\sin \theta \times \delta + \cos \theta}{R}.$$

Fig. 20. Schema montajului Rowland. Fig. 21. Schema montajului Paschen-Runge. Fig. 22. Schema montajului Eagle.



Din triunghiul PSN: $\frac{\sin\alpha}{Q} = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{R\cos\theta} = \frac{1}{R}$.

Rezultă $\varepsilon_Q = -k\lambda\delta\,\mathrm{tg}\,\theta \cong -k\lambda\theta\delta$. Dacă θ este mic, din figura 19 se stabileşte că:

$$\delta = \frac{R(1-\cos\theta)\sin\beta}{r_\theta} \simeq (1-\cos\theta)\,\mathrm{tg}\,\beta \simeq \frac{\theta^2}{2}\,\mathrm{tg}\,\beta,$$ deoarece $r_\theta \simeq R\cos\beta$.

Calculînd o diferenţă de drum totală pentru $\Delta N = \frac{R\mathrm{d}\theta}{b}$ trăsături ale reţelei, trebuie să se calculeze suma $\Sigma^{\varepsilon}\Delta N$, respectiv integrala $\Sigma^{\varepsilon}\,\Delta N = -\int \frac{k\lambda\, R\,\mathrm{tg}\,\beta}{2}\,\theta^3\,\mathrm{d}\theta$, care între limitele $\theta = 0$ şi $\theta = \theta_0$ dă o diferenţă de drum totală de:

$$\Delta_r = \frac{k\lambda R\,\mathrm{tg}\,\beta}{8\,a}\,\theta_0^4.$$

Pentru o reţea cu $R = 650$ cm, cu o lungime de 15 cm, cu $\mathrm{tg}\,\beta = \frac{1}{2}$, pentru ordinul $k = 1$, şi cu $\theta_0 = 10^{-2}$ radiani se obţine:

$$\Delta_r \simeq \frac{\lambda}{400},$$

valoare cu mult mai mică decît toleranţa Rayleigh $\left(\Delta_r \simeq \frac{\lambda}{4}\right)$ chiar la o modificare a focalizării. Regula lui Rayleigh arată că aberaţiile de sfericitate trebuie să fie inferioare valorii $\lambda/4$ pentru a nu influenţa puterea de separare.

Caracteristicile reţelei sînt analoge celor indicate în cazul reţelelor plane.

Tipuri de aparate spectrale cu reţea concavă. Spectrografele sînt clasificate după modul în care sînt montate reţeaua, fanta şi camera de înregistrare.

Montajul Rowland este reprezentat schematic în figura 20; reţeaua R şi placa fotografică, respectiv camera de înregistrare C, sînt legate rigid prin două bare de fanta S, cu care formează un unghi drept. Între R şi C se află o a treia bară, mobilă, cu o lungime constantă, egală cu raza de curbură a reţelei. Dacă reţeaua şi camera sînt situate faţă în faţă, se obţine un spectru normal şi, deci, dispersia rămîne practic constantă pentru întreaga întindere a reţelei. Un dezavantaj al acestui montaj constă în dificultatea de a asigura poziţii precise ale părţilor mobile ale instrumentului.

Montajul Paschen-Runge este reprezentat în figura 21; reţeaua, camera şi fanta sînt montate pe un cerc Rowland dar mişcarea camerei este comodă. Spectrograful DFS-9 corespunde unui montaj Paschen; instalaţia este folosită în analiza spectrochimică de emisie, calitativă şi cantitativă, a metalelor şi aliajelor lor, a minereurilor şi a tuturor probelor cu un spectru foarte complex, precum şi pentru studii spectrale în domeniul 2 000—10 000 Å. Reţeaua are 1 200 de trăsături/mm, cu o rază de curbură de 2 m; dimensiunile reţelei sînt 70 × 50 mm. Lungimea spectrului este de 2 m, cu o dispersie liniară de 4,2 Å/mm.

Montajul Eagle, reprezentat schematic în figura 22, are reţeaua R şi camera fotografică C legate printr-o bară. Fanta S

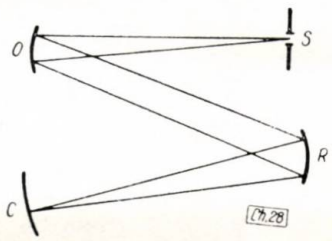


Fig. 23. Schema montajului Wadsworth.

trimite lumina pe o prismă P cu reflexie totală, care reflectă fasciculul incident pe reţea; razele difractate ajung pe placa fotografică.

Reţeaua şi camera, situate pe un cerc, se pot deplasa în aşa fel, încît unghiul de incidenţă este egal cu unghiul de difracţie. Spectrografele bazate pe acest montaj prezintă o dispersie şi o putere de separare optimă şi din cauza simplităţii lor sînt mult întrebuinţate.

Toate tipurile de spectrografe indicate pînă acum au marele dezavantaj de a produce spectre cu un grad relativ mare de astigmatism.

Prin montajul Wadsworth se obţine un spectru stigmatic. În figura 23 se observă dispunerea diverselor elemente optice ale aparatului. Fanta S, situată în focarul unei oglinzi O, trimite pe suprafaţa acesteia radiaţiile de lumină. Oglinda se poate roti astfel, încît pe reţea cade un fascicul paralel de raze. Dispersia liniară a instalaţiei este aproximativ 5 Å/mm.

Aparate spectrale interferenţiale

Aparatele interferenţiale nu sînt în general utilizate în analiza spectrală propriu-zisă, dar sînt folosite la determinarea structurii fine a liniilor spectrale şi la determinarea lungimii de undă a radiaţiilor. Printre cele mai cunoscute aparate se numără etalonul Fabry-Perot şi lama Lummer-Gehrcke.

Etalonul Fabry-Perot foloseşte o lamă de aer limitată de feţe plane şi paralele, de sticlă sau de cuarţ, ca în figura 24; suprafeţele sînt argintate sau acoperite cu un alt metal reflectant, în scopul asigurării unui coeficient de reflexie ridicat. Razele incidente sînt focalizate de lentilă în planul focal, unde apare

figura de interferenţă în forma unor cercuri concentrice (franjele lui Haidinger). Ordinul de interferenţă este determinat cu ajutorul distanţei dintre lame, care poate creşte pînă la 75 mm. Claritatea figurii de interferenţă depinde de numărul de raze cu intensitate apropiată care interferă, iar acest număr va fi cu atît mai mare cu cît coeficientul de reflexie este mai mare.

Raza inelului de interferenţă este proporţională cu rădăcina pătrată a ordinului de interferenţă respectiv.

Pentru studiul diferitelor linii ale unui spectru de emisie se situează etalonul interferenţial în faţa unui spectrograf stigmatic,

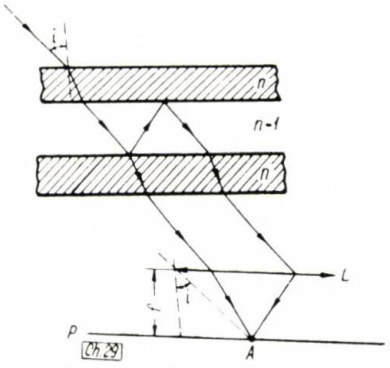


Fig. 24. Schema de principiu a interferometrului Fabry-Perot.

care separă radiaţiile, dar nu intervine direct în măsurătorile propriu-zise. Franjele lui Haidinger se formează pe fanta spectrografului iar numărul de imagini distincte ale fantei pe placa spectrografului reprezintă numărul de radiaţii distincte componente ale radiaţiei incidente complexe.

Lama Lummer-Gehrcke este o placă nemetalizată, cu feţe plane şi paralele, din cuarţ cristalin sau sticlă; la un capăt se termină printr-o secţiune de prismă pentru intrarea razelor incidente. Prin reflexie şi refracţii succesive se formează două fascicule paralele (practic), iar o lentilă convergentă permite formarea imaginii de interferenţă pe un ecran sau pe fanta unui monocromator, care va determina structura fină a razei incidente.

Alte aparate interferenţiale cunoscute sînt: reţeaua în scară şi interferometrul lui Michelson.

Aparatele interferenţiale au putere de separare foarte ridicată şi se utilizează, după cum s-a arătat, numai la studiul structurii fine (efecte Zeeman, efecte izotopice etc.) a radiaţiilor. Puterea de separare a aparatelor interferenţiale este limitată numai de lăţimea proprie a liniei spectrale studiate; utilizarea lor în spectroscopia propriu-zisă nu poate fi extinsă din cauza luminozităţii reduse.

Alegerea spectrografului pentru analiza chimică

Alegerea unui tip anumit de spectrograf, cu prismă sau cu reţea, depinde de natura probelor de analizat.

Pentru probe care conţin fier, cobalt, nichel, mangan, crom se impune întrebuinţarea unui aparat cu o dispersie ridicată,

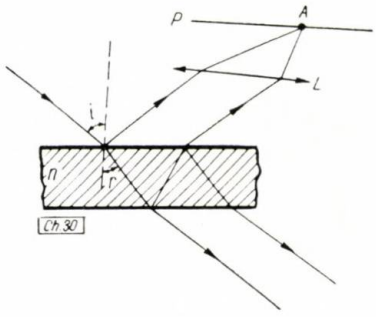


Fig. 25. Schema de principiu a interferometrului Lummer-Gehrcke.

deoarece spectrul acestor elemente este foarte bogat în linii apropiate în domeniul 2 300—3 500 Å; dispersia liniară reciprocă necesară unei asemenea instalaţii trebuie să fie de 3,5—4 Å/mm.

În cazul analizelor de probe cu spectre simple ca aliajele de aluminiu, plumb, staniu, cupru, argint, magneziu este suficientă o dispersie liniară reciprocă de 10—20 Å/mm.

Viteza de înregistrare a spectrelor constituie un alt criteriu la alegerea aparatului spectral: o durată de aproximativ 10 s reprezintă o caracteristică bună a aparatului utilizat în analize de serie.

Alte caracteristici care trebuie luate în considerare la alegerea tipului de spectrograf vor fi discutate în articolele următoare, dar trebuie să remarcăm de la început că operaţiile de instalare, verificare şi manipulare curentă trebuie să fie cît mai reduse la număr, cît mai simple şi perfect reproductibile.

Utilizările din ce în ce mai largi pe care le-a căpătat gluconatul de sodiu ca agent de spălare a ambalajelor de sticlă din industria alimentară precum şi în finisarea metalelor a determinat în ultimii ani creşterea continuă a capacităţilor de producţie pentru acest produs, pe cale biosintetică. În acest sens, recent a intrat în producţie o nouă instalaţie pentru producerea gluconatului de sodiu cu o capacitate anuală de 10 000 t.

Datorită utilizărilor multiple pe care le are beriliul în ultimii ani s-au construit numeroase instalaţii industriale pentru obţinerea lui. Procedeul cel mai recent folosit pentru obţinerea acestui metal comportă următoarele patru faze:

— magneziul metalic în amestec cu fluorura de beriliu în proporţie de 0,2—0,8 atomi-gram de magneziu pentru un mol de fluorură este încălzit la temperaturi între 650 şi 1 000°C;

— în masa de reacţie adusă la această temperatură se adaugă suplimentar magneziu pînă la completarea proporţiei de un atom-gram de magneziu la un mol de fluorură, pentru formarea fluorurii de magneziu;

— după terminarea reacţiei se adaugă fluorură de sodiu în cantităţi variind între 0,3 şi 9 moli pentru un mol fluorură de magneziu, pentru fluidizarea acesteia;

— prin menţinerea temperaturii întregii mase sub punctul de topire a beriliului şi peste temperatura de solidificare a amestecului de fluoruri, beriliul este separat din amestec.

MĂRIREA PRODUCTIVITĂŢII COLOANELOR DE CARBONATARE-PRECIPITARE LA UZINELE DE SODĂ

I. PETEU

Tehnologia de fabricare a sodei calcinate cuprinde o fază intermediară, în care se obţine bicarbonat de sodiu. Faza aceasta intermediară constituie elementul principal care asigură economicitatea fabricaţiei şi caracterizează atît nivelul tehnic al industriei de sodă cît şi al acelora care conduc fabricaţia.

În mod schematic, reacţia principală a procesului de fabricaţie a bicarbonatului de sodiu se poate reprezenta prin următoarele ecuaţii globale, care au loc în coloanele de carbonatare şi precipitare:

$$2NH_4OH + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O + 21{,}8 \text{ kcal}$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NH_4HCO_3 + 7{,}79 \text{ kcal}$$

$$2NH_4HCO_3 + 2NaCl \rightarrow 2NaHCO_2 + 2NH_4Cl + 4{,}45 \text{ kcal}$$
solid

$$2NH_4HCO_3 + 2NaCl \rightarrow 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl + 0{,}31 \text{ kcal}$$
soluţie

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + 7{,}74 \text{ kcal.}$$

Bilanţul termic al coloanelor de carbonatare şi precipitare însumează la cantitatea de căldură intrată:

1 — lichidul din precarbonatorul scruber la $t = 45°C$	229 960 kcal
2 — gazul din compresoare la $t = 30°C$	19 300 kcal
3 — reacţiile chimice	243 207 kcal
Total	492 467 kcal

iar pentru cantitatea de căldură ieşită:

1 — suspensia de filtre la $t = 26°C$	125 300 kcal
2 — gazele în precarbonatorul scruber	22 662 kcal
3 — consumul pentru reacţii	26 000 kcal
4 — pierderile în mediul ambiant prin suprafaţa exterioară a aparatului	8 800 kcal
5 — căldura absorbită la destinderea gazelor	11 590 kcal
Total	194 352 kcal

Cantitatea de căldură care trebuie evacuată prin compartimentele de răcire la fiecare tonă de sodă este de:

$$492\,467 - 194\,352 = 298\,115 \text{ kcal.}$$

În industria noastră de sodă se folosesc tipurile de coloane de precipitare indicate în tabela 1.

Înălţimea lichidului în colana OM = 24 230 mm
Înălţimea lichidului în coloana G = 23 600 mm

Tabela 1

Coloana, tip	Diametrul, mm	Înălţimea, m	Numărul compartimentelor de răcire	Numărul ţevilor de răcire într-un compartiment	Dimensiunile ţevii		Suprafaţa de răcire, m²
					⌀, mm	l, mm	
OM	1 800	25,760	10	126	47/62	2 115	450
G	2 680	26,000	10	177	50/65	3 150	840

Cantitatea de apă de răcire necesară se obţine aplicînd relaţia $W = \dfrac{Q}{(t_2 - t_1) \times 1\,000} = \dfrac{298\,115}{(t_2 - t_1) \times 1\,000.}$

Datele sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Temperatura apei la intrarea în compartimentele de răcire (t_1), °C						Temperatura apei la ieşirea din compartimentele de răcire (t_2), °C
0	5	10	15	20	25	
Se vor folosi la tona de sodă, m³ apă de răcire						
9,97	11,9	14,9	19,9	29,8	59,6	30
8,52	9,97	11,9	14,9	19,9	29,8	35
7,45	8,52	9,97	11,9	14,9	19,9	40

Tabela 3

Temperatura apei (t_1), °C						Temperatura apei (t_2), °C	Temperatura lesiei la intrarea în zona de răcire, °C
0	5	10	15	20	25		
Diferența logaritmică medie a temperaturilor, ieșirea leșiei din coloană fiind de 26°C							
—	22,9	20,3	17,1	13,3	—	30	55
—	—	17,9	15,1	11,7	—	35	55
—	—	—	13,4	9,8	—	40	55
27,9	25,2	22,3	18,9	14,9	2,7	30	60
—	22,9	20,2	17,1	13,3	2,6	35	60
—	—	17,9	15,2	11,6	2,7	40	60
Diferența logaritmică medie a temperaturilor, ieșirea leșiei din coloană fiind de 30°C							
—	—	—	—	11,5	9,1	40	55
—	—	—	16,4	14,4	10,8	40	60

În condiții normale de producție, temperatura lichidului la intrarea în zona de răcire este de 55°C, iar temperatura lichidului la ieșirea din coloană este de 26°C.

Diferența logaritmică medie a temperaturilor după schema:

$$\frac{55 \text{ soluție cabonatată } 26}{(t_2) \text{ apa de răcire } (t_1)} \rightarrow$$

se calculează cu relația =

$$= \frac{(55 - t_2)}{2{,}3 \log \dfrac{(26 - t_1)}{55 - t_2}},$$

$$26 - t_1$$

obținîndu-se datele din tabela 3.

În aceste condiții de lucru, cantitatea de căldură care se poate transmite suprafeței de răcire a coloanei de carbonatare-precipitare se calculează după relația:

$$Q = F \times \Delta t \times K,$$

în care:

F este suprafața de răcire a coloanei, în m^2;

Δt — diferența logaritmică medie a temperaturilor;

K — coeficientul total de transmitere a căldurii 216 kcal/m^2 °C.h.

Rezultă cifrele din tabela 4.

Din aceste cifre, cu relația $\frac{Q}{298\,115}$ = t/h carbonat de sodiu se calculează capacitatea coloanei de carbonatare pentru condițiile de lucru indicate (tabela 5).

Domeniul normal de exploatare a coloanelor de carbonatare, pentru apa de răcire, este cuprins între 15 și 20°C în anotimpul rece, putînd coborî pînă la 10°C, iar în perioada de vară (cînd apa de rîu se încălzește) este cuprins între 20 și 25°C, în cazul uzinei de sodă nr. 1, urcînd pînă la 28°C. Aceasta înseamnă că la tona de sodă sînt necesare, funcție de temperatura apei la intrare și la ieșire, următoarele cantități de apă de răcire calculate (tabela 6) cu relația:

$$W = \frac{298\,115}{(t_2 - t_1) \times 1\,000}.$$

În aceste condiții, limitat la domeniul normal de exploatare și la capacitățile de producție realizabile,

Tabela 4

Coloana, tip	Temperatura apei (t_1), °C					Temperatura apei (t_2), °C	Temperatura leșiei la ieșirea din coloană, °C	Temperatura leșiei la intrarea în zona de răcire, °C
	5	10	15	20	25			
	Cantitatea de căldură ce poate fi transmisă suprafeței de răcire a coloanei de carbonatare							
OM	2 221 000	1 969 000	1 659 000	1 290 000	252 000	30	26	55
G	4 155 000	3 683 000	3 103 000	2 413 000	472 000			
OM	—	1 736 000	1 465 000	1 135 000	265 000	35		
G	—	3 248 000	2 740 000	2 123 000	497 000			
OM	—	—	1 300 000	951 000	334 000	40		
G	—	—	2 431 000	1 778 000	626 000			
OM	2 444 000	2 163 000	1 833 000	1 445 000	262 000	30		60
G	4 572 000	4 046 000	3 429 000	2 703 000	489 000			
OM	2 221 000	1 954 000	1 659 000	1 290 000	252 000	35		
G	4 155 000	3 664 000	3 104 000	2 413 000	472 000			
OM	—	1 736 000	1 474 000	1 125 000	262 000	40		
G	—	3 248 000	2 758 000	2 105 000	490 000			
OM	—	—	—	1 116 000	883 000	40	30	55
G	—	—	—	2 087 000	1 651 000			
OM	—	—	1 591 000	1 397 000	1 048 000	40		60
G	—	—	2 976 000	2 613 000	1 960 000			

Tabela 5

Coloana, tip	Temperatura apei (t_1), °C						Temperatura apei (t_2), °C	Temperatura ieșiei la ieșirea din coloană, °C	Temperatura ieșiei la intrarea în zona de răcire, °C
	0	5	10	15	20	25			
	Capacitatea coloanei, t/zi								
OM	—	178	158	133	104	20	30		
G	—	334	296	250	194	38			
OM	—	—	140	118	91	21	35	26	55
G	—	—	262	220	172	40			
OM	—	—	—	105	76	25	40		
G	—	—	—	196	143	51			
OM	—	197	174	147	116	21	30		
G	—	368	325	275	218	39			
OM	—	178	157	133	104	20	35	30	60
G	—	334	294	250	194	38			
OM	—	—	140	119	91	21	40		
G	—	—	262	222	169	40			
OM	—	—	—	—	90	71	40		55
G	—	—	—	—	167	133		33	
OM	—	—	—	128	113	84	40		60
G	—	—	—	238	210	158			

trebuie să fie posibil să treacă prin coloanele de carbonatare-precipitare, pe oră, cantitățile de apă de răcire redate în tabela 7.

După cum se vede, la capacitatea maximă de producție realizabilă, dimensionarea trebuie să se facă pentru 150 m^3/h apă de răcire la coloana tip *OM* și 270 m^3/h apă de răcire la coloana tip *G*.

Tabela 6

(t_1) °C / (t_2) °C	15	20	25
20	30	60	
15	20	30	
12	15	20	

Din examinarea situației montajului și dimensionării tehnologice se deduc (fig. 1 și 2) cifrele înscrise în tabelele 8 și 9. Se vede că pentru coloana tip *OM* rezistențele în circuitul apei de răcire sînt de 10 609 mm, ceea ce face să fie necesară o înălțime barometrică de 14 520 + 7 000 + 10 609 = 32 129 mm; înălțimea disponibilă este de numai 28 000 mm. La coloanele tip *G*, situația este mult mai avantajoasă, deoarece rezistența în circuitul apei de răcire este de 8 598 mm, înălțimea barometrică care se impune este de 12 500 + 8 598 = 21 098 mm, iar înălțimea disponibilă este 24 200 mm.

Pentru remedierea situației la coloanele tip *OM*, este necesară modificarea conductei de ieșire a apei de răcire, reducînd înălțimea de 7 m la strictul necesar și mărind dimensiunile curbei de 90° de la ⌀80 mm la ⌀125 mm. De asemenea, este necesară mărirea înălțimii barometrice a coloanei de apă, fie prin ridicarea colectorului de ⌀600 mm cu 4 m, fie prin montarea, într-un anumit punct al colectorului de apă, a unei coloane de apă ascendentă, terminată într-un rezervor.

În același timp mai trebuie luate toate celelalte măsuri cerute de această schimbare, și anume prin-

Tabela 7

tip / (t_1) °C	15	20	25	(t_2) °C
OM	74	76	—	35
G	138	142	—	
OM	53	48	—	40
G	98	89	—	
OM	122	145	—	30
G	230	270	—	
OM	83	87	—	35
G	156	162	—	
OM	60	57	—	40
G	111	106	—	
OM	—	57	59	40
G	—	98	111	
OM	—	71	53	40
G	—	132	134	

Tabela 8

Nr. crt.	Pierderile	Diametrul, m	Lungimea, m	Viteza W, m/s	$\frac{l}{d}$	Re, $\frac{W\gamma d}{ng}$	Coeficient de frecare	$\frac{\gamma}{2g}$	$\frac{\gamma W^2}{2g}$	ΔP, mm CA
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Conducte de alimentare	0,125	16	1,73	108	214 850	0,02	50,9	152,19	317
2	Cot de 90°	0,125	—	1,73	40	214 850	0,02	50,9	152,19	122
3	Compartimente de răcire-țevi	0,047	23,85	0,86	508	32 420	0,034	50,9	37,71	651
4	Întoarceri de 180° și compartimente	0,047	—	0,86	8×75	32 420	0,034	50,9	37,71	769
5	Cot de 90°	0,125	—	1,73	40	214 850	0,02	50,9	152,19	122
6	Măriri și îngustări de secțiuni	apreciat	—	—	—	—	—	—	—	10
7	Conducta pînă la compartimentul următor	0,125	2,5	1,73	20	214 850	0,02	50,9	152,19	61
8	Conducta de golire	0,125	7,0	1,73	58	214 850	0,02	50,9	152,19	177
9	Cot de 180° la golire	0,080	—	4,17	75	333 600	0,018	50,9	886,00	1 196

Pierderi de presiune totală într-un compartiment de răcire (2—6) 1 674
Pierderi de presiune totală în 5 compartimente de răcire (2—6) 8 675
Pierderi de presiune totală la 4 ieșiri (7) 244
Pierderi de presiune totală la golire (8—9) 1 373
Pierderi de presiune totală în condiții de alimentare (1) 317
10 609 mm CA

derea în șuruburi a capacelor compartimentelor de răcire, căci prin mărirea înălțimii coloanei de apă

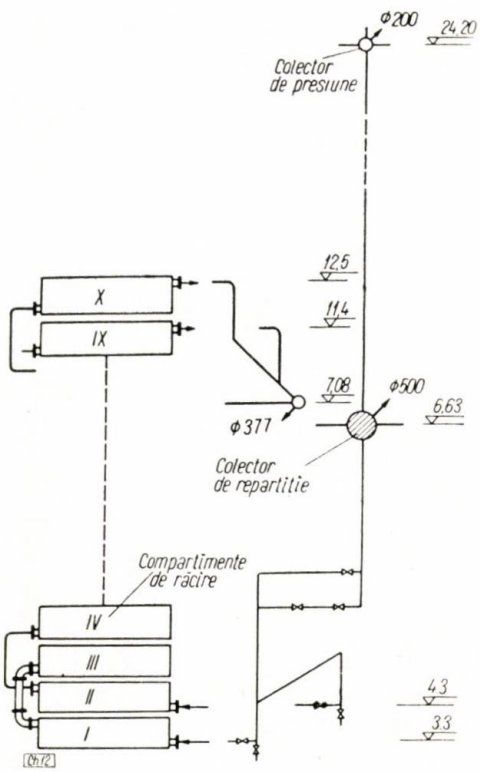


Fig. 1. Montajul coloanelor *G*.

crește și presiunea pe aceste capace. Operația poate fi executată deoarece toate compartimentele de răcire sînt prevăzute cu prezoane. Verificarea dimensiunilor la conductele de intrare și ieșire a leșiei din coloane este, de asemenea, necesară. După efectuarea acestor operații, coloana tip *OM* poate să-și mărească producția pînă la 118 t/zi. Această cifră se verifică și prin cifra care exprimă productivitatea specifică, adică prin producția medie pe m² secțiune a coloanei și zi.

Pentru coloanele tip *G*, la o producție zilnică de 220 t/zi, producția specifică este 39 t/m² zi, iar

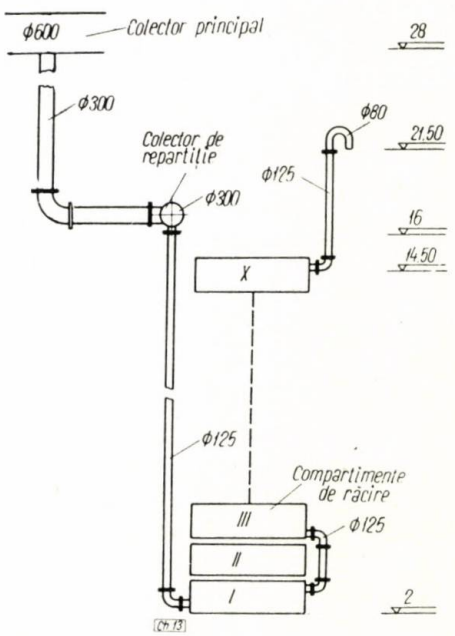


Fig. 2. Montajul coloanelor *OM*.

la coloanele tip *OM*, la o producție zilnică de 118 t, este de 43 t/m² zi, cifre care sînt în concordanță.

S-ar putea crede că productivitatea va crește prin reducerea temperaturii apei de răcire la intrarea în coloane. Acest lucru nu este posibil, deoarece, o dată

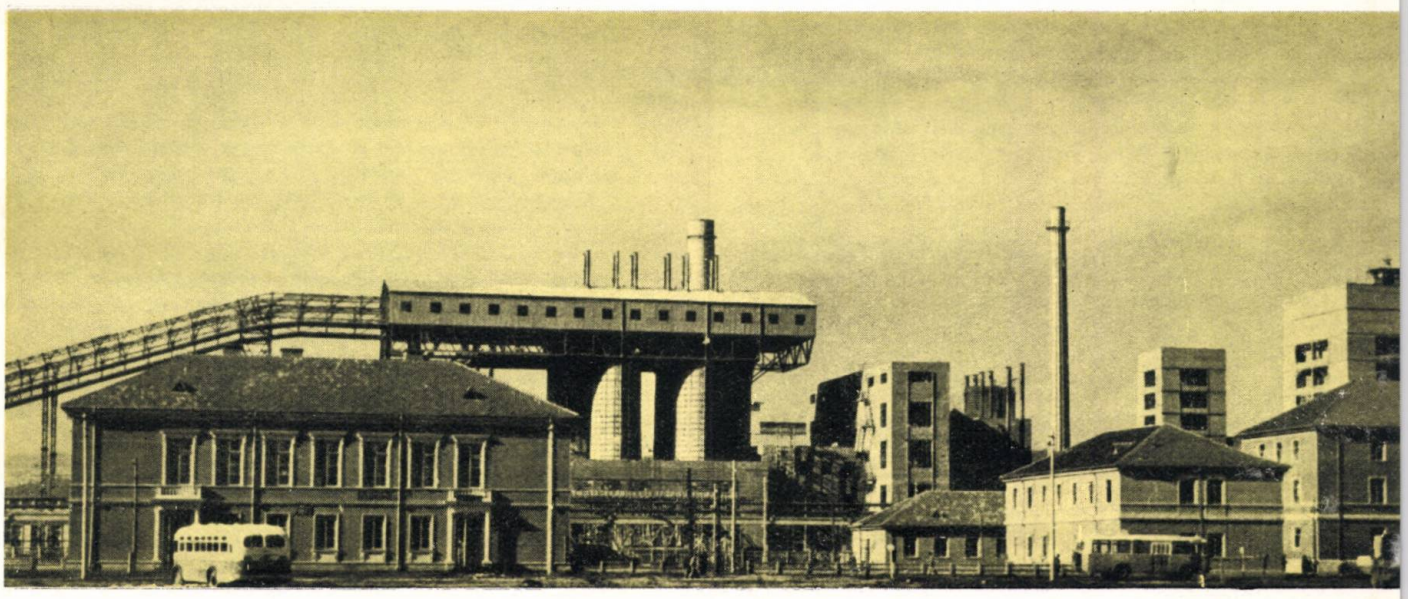
Tabela 9

Nr. crt.	Pierderi la	Diametrul, m	Lungimea, m	Viteza W, m/s	$\frac{l}{d}$	Re, $\frac{Wd\gamma}{ng}$	Coeficient de frecare	$\frac{\Upsilon}{2g}$	$\frac{\gamma W^2}{2g}$	ΔP, mm CA
1	Claviatura de alimentare	0,200	11,500	2,39	598	478 000	0,02	50,9	291,14	3 482
2	Compartimente de răcire-țevi	0,050	18,900	0,81	378	40 500	0,03	50,9	33,63	381
3	Întoarceri de 180° în compartimente	0,050	—	0,81	6×75	40 500	0,03	50,9	33,63	454
4	Cot de 90°	0,200	—	1,19	60	238 000	0,02	50,9	72,07	86
5	Conducta pînă la compartimentul următor	0,200	1,000	1,19	5	238 000	0,02	50,9	72,07	7
6	Cot de 90°	0,200	—	1,19	60	238 000	0,02	50,9	72,07	86
7	Conducta de alimentare	0,125	3,600	3,06	69	283 000	0,02	50,9	276,42	657
8	Conducta de ieșire	0,150	0,500	2,12	23	318 000	0,02	50,9	228,54	105

Pierderile de presiune într-un compartiment de răcire (2—3)	835	
Pierderile de presiune în 5 compartimente de răcire (2—3)		4 175
Pierderile de presiune la 4 ieșiri din compartimente (4—6)		179
Pierderile de presiune la claviatura de la alimentare (1)		3 482
Pierderile de presiune la intrarea în coloane		657
Pierderile de presiune la ieșirea din coloane		105
		8 598 mm CA

cu scăderea temperaturii apei de răcire, începe cristalizarea bicarbonatului și clorurii de amoniu, substanțe nedorite în produsul finit.

Din cele expuse se observă că productivitatea coloanelor de carbonatare-precipitare a uzinelor de sodă poate fi mărită printr-o exploatare judicioasă a aparaturii existente și prin adaptarea instalațiilor anexe la noua situație. Condițiile sînt create, iar efectele vor fi reducerea prețului de cost și mărirea disponibilului de sodă.



Uzinele de produse sodice Govora.

LABORATOR

Contribuţii la suprimarea influenţei compoziţiei globale a minereurilor asupra intensităţii liniilor spectrale

St. MIHÁLKA

La determinarea spectrografică a elementelor din minereuri şi minerale există, în general, două grupe de probleme a căror rezolvare asigură reuşita analizelor. În prima grupă intră problemele legate de asigurarea sensibilităţii determinării elementelor, iar în a doua grupă, procedeele de înlăturare a erorilor provenite de la schimbarea compoziţiei globale a probelor.

Sensibilitatea determinării elementelor rare şi disperse, necesară cercetărilor geochimice care se efectuează în cadrul laboratorului central al Trustului minier Baia Mare, a fost asigurată prin introducerea electrodului rotativ de taler [1]. Întrebuinţarea acestui dispozitiv a permis atingerea unei sensibilităţi de determinare de 10—100 ori mai mari, în comparaţie cu metoda de evaporare din cavitatea electrozilor de cărbune, pentru elementele rare şi disperse uşor volatile (Te, Hg, Ge, Tl, Mo, W).

La analiza minereurilor cu electrodul rotativ de taler a fost observat că acest dispozitiv duce la suprimarea influenţei compoziţiei globale a minereurilor asupra intensităţii liniilor spectrale ale elementelor de determinat. Acest efect a fost observat în mod empiric analizînd minereuri de compoziţii foarte diferite, avînd însă aproximativ aceleaşi cantităţi din elementul de dozat. Intensitatea (înnegrirea) acestor linii nu a suferit schimbări esenţiale, cînd compoziţia generală a probelor a variat în limite foarte largi.

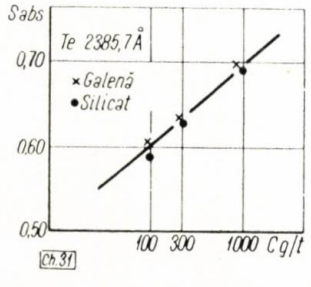


Fig. 1. Diagrama comună de lucru pentru Te în bază de silicat şi sulfuri.

La alte tipuri de electrozi rotativi autorii nu indică această proprietate a dispozitivului lor. R u s a n o v [2] nu aminteşte, şi nici H e g e m a n n [3] nu specifică acest fenomen. Din contră, R a i c h b a u m [4] arată că la electrodul rotativ, folosit de el în condiţiile de lucru aplicate pentru analiza elementelor In şi Ge, baza are o influenţă pronunţată asupra intensităţii liniilor spectrale.

Existenţa fenomenului de suprimare a fost dovedită de autor pe cale experimentală, pe baza raţionamentului următor: dacă electrodul rotativ de taler suprimă influenţa bazei, atunci liniile spectrale ale unor elemente care se găsesc în egală concentraţie în probe cu compoziţie generală foarte diferită trebuie să fie de egală intensitate (înnegrire). Ca urmare, diagramele de lucru întocmite pentru un element oarecare din minereuri, cu compoziţie generală diferită, trebuie să coincidă.

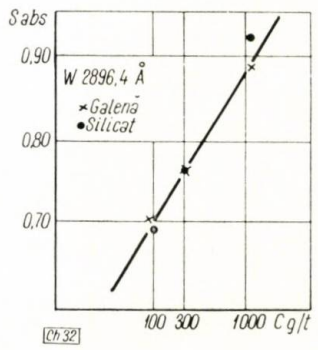


Fig. 2. Diagrama comună de lucru pentru W în bază de silicat şi sulfuri.

Au fost pregătite două serii de amestecuri comparative: una pe bază de minereu de aluminosilicat, a doua pe bază de minereu sulfuros (galenă). În fiecare bază au fost introduse elementele Te, Sn, Mo şi W în concentraţii egale, pornind de la un amestec primar cu 1% element, iar amestecurile cu 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001; 0,0003 şi 0,0001% element au fost preparate prin diluarea amestecurilor primare cu baza pură. Telurul a fost introdus sub formă elementară, staniul sub formă de sulfură, molibdenul şi wolframul sub formă de trioxizi. Compoziţia generală a bazelor a fost foarte diferită şi este redată în tabela 1.

Cele două serii de amestecuri au fost analizate în condiţii identice şi sînt redate în tabela 2. Spectrogramele au fost interpretate la microfotometru, iar diagramele de lucru au fost ridicate avînd coordonatele înnegrire absolută—log C.

Tabela 1

COMPOZIȚIA GENERALĂ A BAZELOR

Nr.	Baza	Elemente, %										
		Si	Ca	Al	Mg	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	S	Diverse
1	Minereu de silicat	70	0,1	10	5	3	5	5	0,1	0,1	1,5	0,2
2	Minereu de sulfuri							1	84,5	0,1	13	1,4

Experiența arată că, lucrînd în condițiile analizei cantitative de orientare, diagramele de lucru întocmite pentru un element din diferite baze sînt identice. Diagramele de lucru sînt redate în figurile 1—4.

În continuare se va discuta cazul elementelor studiate în parte.

Lucrînd în coordonatele S. abs.—log. C, diagramele de lucru sînt drepte, însă în domeniul subexpunerilor (la Te și W sub 0,003%) diagrama de lucru are o curbură care reproduce curba caracteristică a plăcii fotografice. Diagramele de lucru coincid și în partea neliniară. Radiația intensă de fond în baza de sulfură se suprapune cu linia Mo 3 132,59 Å. De aceea, pentru Mo s-a luat în corecție radiația de fond [5], măsurînd fondul la

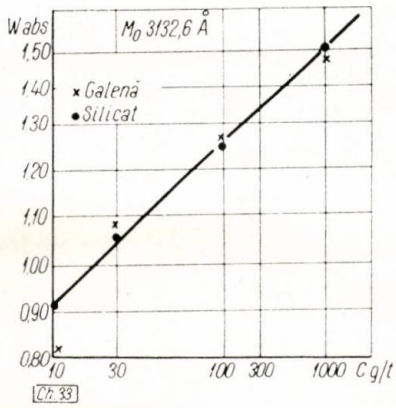


Fig. 3. Diagrama comună de lucru pentru Mo în bază de silicat și sulfuri.

partea spre lungimile de undă mici ale liniei de Mo, pentru $\gamma = 1$ (3 100 Å plăci Agfa Blau Extra Hart). Unghiul mediu de înclinație a diagramelor este 48°; eroarea medie a determinărilor ± 40%.

Tabela 2

MODUL DE LUCRU CU ELECTRODUL ROTATIV DE TALER

Aparat spectral	Spectrograf de cuarț «Q-12» Zeiss.
Sursă de excitare	Generator de arc de curent alternativ.
Tensiune	220 V curent alternativ.
Intensitate	9 A.
Electrozi	Cărbune, diametrul 7 mm, în formă de trunchiu de con vertical.
Distanță între electrozi	4 mm.
Electrod rotativ	Disc de Al, diametru 50 mm, grosime 0,1 mm
Viteză de rotație	1 rot/min.
Fantă	Lățime 0,010 mm, înălțime 1 mm.
Sistem de iluminare	Cu trei lentile, formarea imaginii intermediare potrivit pentru 3 000 Å.
Diafragmă	3,2 mm.
Expunere	60 s.
Plăci spectrale	Agfa Blau Extra Hart.
Developare	Revelator Kodak D-19, diluat 1:2, 60 s la 20°C.
Probă	Praful de minereu în cantitate de 5 g se așază uniform pe suprafața discului de Al.
Interpretare	Microfotometru rapid Zeiss, lățimea fantei 0,175 mm, înălțimea fantei 10 mm, scara S, mărire 30.
Linii spectrale în Å	Te 2 385,76; Hg 2 536,51; Ge 2 651,17; W 2 896,44; Sn 3 034,1; Mo 3 132,59; Tl 3 519,24.

Suprimarea influenței compoziției globale a minereurilor asupra intensității liniilor spectrale cu electrodul rotativ de taler se explică prin particularitățile specifice de intrare a probei în spațiul de descărcare, precum și prin procese care se petrec în norul iradiant. Lucrînd cu electrodul rotativ de taler, minereul se introduce uniform în spațiul de descărcare, iar topirea de

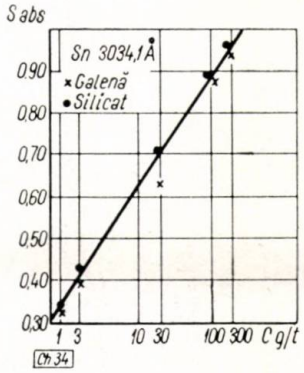


Fig. 4. Diagrama comună de lucru pentru Sn în bază de silicat și sulfuri

minereu se elimină automat din spațiul dintre electrozi, care în tot timpul expunerii este alimentat cu minereu proaspăt, netopit.

Această particularitate a introducerii minereurilor în norul iradiant cauzează intensitatea constantă a liniilor spectrale în timpul expunerii. Independent de bază, elementele intră cu aceeași viteză în norul iradiant, iar viteza de intrare rămîne constantă în timpul cît proba este supusă evaporării.

Viteza diferită de intrare și de eliminare a vaporilor de elemente în norul iradiant este una dintre cauzele schimbării intensității liniilor spectrale, provocată de diferite baze. La electrodul rotativ de taler, în cazul diferitelor baze, coeficienții care caracterizează viteza de intrare și de eliminare a vaporilor în norul iradiant sînt constanți și egali pentru diferite baze, și prin urmare deplasarea funcției $I = f(C)$ nu mai are loc.

Din punct de vedere termodinamic, efectul de suprimare se poate explica în felul următor: din cauza intrării uniforme a minereurilor în spațiul de descărcare, presiunea vaporilor elementelor în norul iradiant va fi constantă în tot timpul lucrului, independent de bază, și nu va avea loc creșterea sau scăderea presiunii parțiale, care ar duce la schimbarea intensității liniilor spectrale [6]. Nu se constată abatere pozitivă sau negativă de la legea lui Raoult, aplicată pentru transformarea în vapori a topiturilor de minereu [7].

Constanța presiunii vaporilor elementelor de determinat în norul iradiant a fost dovedită de autor prin măsurarea concentrației elementului în norul iradiant. Concentrația este legată de presiunea parțială prin fracțiunea molară. Trebuie să amintim

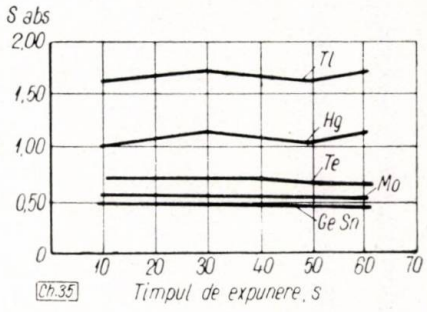


Fig. 5. Variația înnegririi absolute a unor elemente în funcție de timpul de expunere, în cazul electrodului rotativ de taler.

că nu este necesară cunoașterea valorii absolute a concentrației, ci numai variația ei în timp.

Un amestec cu A % element a fost analizat în condițiile de lucru descrise în tabela 2, însă spectrul a fost înregistrat pe

placă deplasată din 10 în 10 mm. Înnegrirea absolută a liniilor a fost reprezentată într-un sistem de coordonate în funcţie de timp. În majoritatea cazurilor funcţia a fost o linie dreaptă,

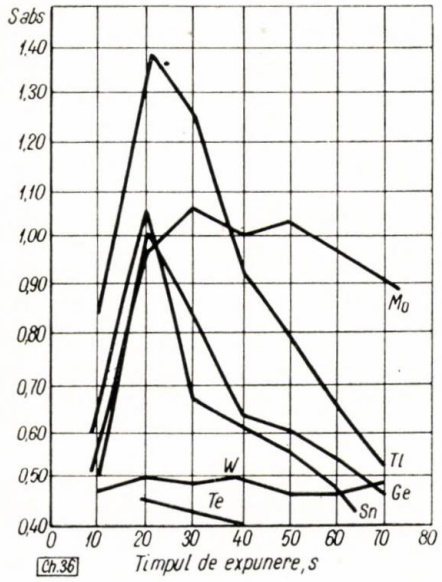


Fig. 6. Variaţia înnegririi absolute a unor elemente în funcţie de timpul de expunere, în cazul evaporării probelor din cavitatea electrozilor de cărbune.

paralelă cu axa de timp, ceea ce arată că în cursul evaporării concentraţia (presiunea parţială) nu variază în timp, elementele se evaporă din diferite baze cu aceeaşi viteză, deci intensitatea (înnegrirea) liniilor nu depinde de compoziţia bazei. Această constanţă în timp a înnegririlor a fost dovedită pentru Te, Hg, Ge, Sn, Mo şi Tl. Valoarea înnegririi în cazul unor elemente (Te, Ge, Sn) este constantă, iar în cazul altor elemente (Hg, Mo, Tl) oscilează în jurul unei valori medii (fig. 5).

Comparativ se redă şi variaţia înnegririlor absolute ale unor elemente în funcţie de timp, în cazul evaporării probelor din cavitatea electrozilor de cărbune (fig. 6).

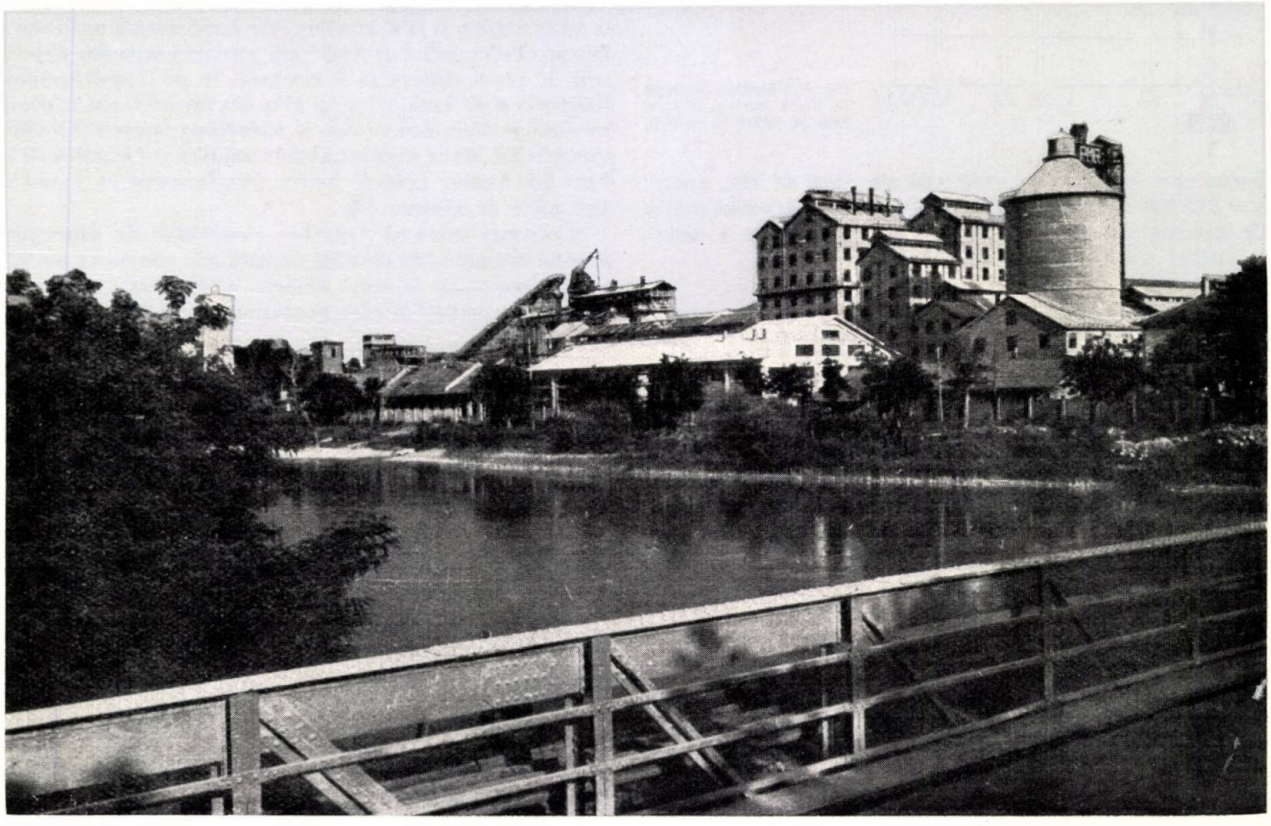
Din cele arătate se poate trage concluzia că electrodul rotativ de taler utilizat de autor suprimă influenţa compoziţiei globale a minereurilor asupra intensităţii liniilor spectrale. Acest efect a fost explicat prin particularităţile de introducere a minereurilor în spaţiul de descărcare şi prin examinarea transformării probei solide în vapori, din punct de vedere termodinamic.

O importanţă practică a acestui efect constă în posibilitatea utilizării unei singure serii de etaloane şi a unei diagrame de lucru comune pentru analiza minereurilor cu compoziţie generală diferită.

Trustul minier Baia-Mare

Bibliografie

1. Mihálka St., Ridicarea sensibilităţii determinării elementelor volatile din produse miniere cu electrodul rotativ de taler. Consfătuirea ASIT de Spectroscopie, III, Bucureşti, 1961.
2. Rusanov A. K., Analiza spectrală a minereurilor şi a mineralelor-Ed. IDT, traducere din limba rusă.
3. Hegemann Fr., Glasstechn. Ber., 1953, 26, pag. 170.
4. Raichbaum Ia. D., Zavodskaia laboratoria, 1961, nr. 8, pag. 1959.
5. Mika J., Török T., Kemiai emisszios szinképelemzés, Tankönyv-kiado, Budapest, 1954.
6. Makulov N. A., Statistică matematică în spectroscopie, Lvov, 1956.
7. Filimonov L. N., Statistică matematică în spectroscopie, Lvov, 1956.



Uzinele de produse sodice Ocna-Mureş.

Contribuţii la sinteza acidului sulfosalicilic

V. PUŞCĂ, C. COCIAŞU, N. MURGU

Acidul sulfosalicilic (acid 5-sulfosalicilic, acid 2-oxibenzo-5-sulfonic) a căpătat importanţă practică datorită variatelor întrebuinţări pe care le are în precipitarea şi determinarea nefelometrică a albuminelor, în chimia analitică anorganică, în industria de medicamente, în industria alimentară, cît şi în medicina veterinară.

Metodele de preparare indicate de literatură sînt:

a) Din salol şi acid sulfuric diluat.

b) Prin acţiunea oxidului de argint umed asupra acidului salicil-aldehid-5-sulfonic.

c) Prin oxidarea acidului cumarin-6-sulfonic sau a acidului cumarin-3,6-disulfonic cu o soluţie diluată de permanganat de potasiu în hidroxid de potasiu soluţie diluată.

d) Din 3-acetamido-6-cumarin-sulfoclorură prin hidroliză şi oxidare cu permanganat de potasiu.

e) Procedeele curente de sinteză a substanţei se bazează pe introducerea grupării sulfonice în nucleul acidului salicilic.

Sinteza acidului sulfosalicilic este relativ simplă, calea cea mai comodă fiind încălzirea acidului salicilic cu acid sulfuric. Dificilă este însă separarea acidului sulfosalicilic în stare pură din soluţie. Dificultatea separării produsului sulfonat de excesul de acid sulfuric se datoreşte solubilităţii mari a acidului sulfosalicilic în apă.

După datele din literatură, în majoritatea cazurilor, introducerea grupării sulfonice în molecula acidului salicilic se realizează cu agenţi clasici cunoscuţi, printre care cel mai utilizat este acidul sulfuric. Sulfonarea cu acid sulfuric concentrat este descrisă în literatură de diferiţi autori în mai multe variante. Astfel, raportul cantitativ dintre acidul salicilic şi acidul sulfuric variază în limite destul de largi, de la 1 : 0,5 pînă la 1 : 5. Concentraţia acidului sulfuric variază de la un conţinut de 90% pînă la acid sulfuric cu circa 3% SO_3 liber.

Temperatura de lucru diferă de la 90 la 160°C. În încercările efectuate la temperaturi peste 140°C s-a observat degajarea de fenol şi bioxid de carbon, ceea ce denotă o decarboxilare parţială a acidului salicilic.

În general, la operaţia de sulfonare nu se întîmpină dificultăţi deosebite, însă separarea şi purificarea nu se pot efectua satisfăcător şi, în majoritatea cazurilor, au loc cu pierderi mari de randamente. După o metodă mai veche, masa cristalină obţinută de la sulfonare se spală cu o soluţie de clorură de sodiu. În felul acesta se obţine un produs impur.

După o metodă mai nouă, purificarea se face din soluţie de acid sulfuric, obţinîndu-se un produs pur.

Unele metode clasice preconizează separarea celor doi acizi — sulfuric şi sulfosalicilic — prin intermediul sărurilor lor de bariu, aceea a acidului sulfuric fiind insolubilă în apă. Prin concentrarea filtratului, după separarea sulfatului de bariu, cristalizează sulfosalicilatul de bariu, care se recristalizează din apă şi se descompune cu un mic exces de H_2SO_4, ce se îndepărtează apoi cu carbonat de plumb. Ionii de plumb se elimină cu hidrogen sulfurat. Prin concentrarea soluţiei se obţine acid sulfosalicilic suficient de pur.

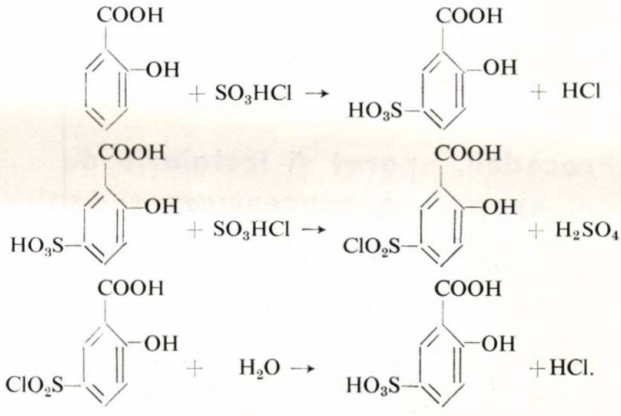
Dezavantajul principal al acestei metode constă în dificultatea dozării acidului sulfuric necesar pentru precipitarea bariului din sulfosalicilatul de bariu [1, 2, 3, 4].

Într-un patent se indică distilarea soluţiei de acid sulfosalicilic în apă cu un solvent organic ca benzen, alcool butilic etc., care formează azeotropi cu apa, lăsînd acidul organic pur.

Într-un procedeu al unor cercetători polonezi [6] se preconizează eliminarea acidului sulfuric prin recristalizări din acid clorhidric concentrat, eliminarea acidului clorhidric concentrat efectuîndu-se prin concentrări repetate în vid. Procedeul duce la un produs satisfăcător din punctul de vedere al calităţii, randamentele sînt însă mici, datorită pierderilor prin solubilitatea acidului sulfosalicilic în apă.

După indicaţiile unui alt patent [6], produsul brut se dizolvă în apă distilată şi soluţia se saturează cu HCl gazos la 10°C. Acidul sulfosalicilic este apoi separat prin filtrare, spălat cu acid clorhidric şi uscat în vid la 60°C.

f) Deoarece procedeele arătate nu sînt atît de avantajoase pentru obţinerea unui produs pur, autorii au propus prepararea acidului sulfosalicilic utilizînd o altă schemă, şi anume clorosulfonarea acidului salicilic şi hidroliza sulfoclorurii obţinute:



Această metodă a fost întrevăzută încă din anul 1888 [7]. Pentru faza de clorosulfonare au fost folosite indicaţii sumare din literatura de specialitate [8, 9]. Pentru hidroliză, negăsind date concrete în literatură, cercetările experimentale s-au bazat pe proprietatea majorităţii sulfoclorurilor aromatice de a se transforma în acizi sulfonici cu ajutorul apei la diferite temperaturi. Principalul avantaj al acestei metode constă în faptul că sulfoclorura acidului salicilic este insolubilă în apă şi se poate spăla foarte uşor de acidul sulfuric rezultat din descompunerea în apă a excesului de acid clorosulfonic.

După indicaţiile din literatură, clorosulfonarea acidului salicilic decurge cu un randament de 60%, utilizînd un raport între acidul clorosulfonic şi acidul salicilic de 1 : 3,5 şi o temperatură de 30°C. Prin mărirea raportului de acid clorosulfonic se observă o creştere a cantităţii de sulfoclorură formată. Astfel, la un raport de 1 : 4,5 randamentul ajunge la 80% faţă de teorie. Mărirea în continuare a excesului de acid clorosulfonic nu contribuie la ridicarea simţitoare a randamentului. Micşorarea excesului de acid clorosulfonic duce la scăderea randamentului. De asemenea, ridicarea temperaturii cu 5°C scade timpul de reacţie şi sfîrşitul reacţiei este mai net.

Sulfoclorura acidului salicilic este stabilă în prezenţa apei la temperatura camerei un timp limitat. Pe măsura ridicării temperaturii, hidroliza cu eliminare de acid clorhidric se accentuează treptat şi la 50°C este rapidă şi completă.

Partea experimentală

Clorosulfonarea acidului salicilic : într-un balon KPG cu trei gîturi de 1,5 l prevăzut cu agitare mecanică, termometru, gură de încărcare şi degajare a acidului clorhidric, pe baie de apă conţinînd 950 g (8,15 moli) acid clorosulfonic, se introduc sub agitare, treptat, în porţiuni mici, în circa 2 ore, 200 g (1,46 moli) acid salicilic farmaceutic uscat, menţinînd temperatura între 30 şi 35°C, după care se încălzeşte o oră la 40—50°C.

Acidul clorhidric care se degajă în timpul reacţiei se captează într-un vas cu var. După aceasta masa de reacţie se răceşte pe baia de apă pînă la 15°C şi se toarnă cu precauţie în fir subţire, sub agitare, într-un vas emailat, care conţine 2,5 kg gheaţă şi 500 ml apă. Sulfoclorura acidului sulfosalicilic precipită. Se filtrează, se spală la început cu 1 000 ml apă obişnuită răcită la circa 5°C şi apoi cu apă distilată răcită pînă la dispariţia ionului sulfat (încercare cu clorura de bariu). Produsul se usucă la temperatura camerei în strat subţire. Sulfoclorura acidului salicilic (circa 275 g, aproximativ 1,16 moli) cu un randament de 80—81% are un reziduu la calcinare sub 0,05%.

Hidroliza : într-un pahar Berzelius de 2 000 ml se introduce sub agitare în porţiuni sulfoclorura uscată în 1 400 ml apă distilată, încălzită la 45°C, astfel încît temperatura să nu depăşească 55°C. După introducerea sulfoclorurii se mai agită la 55°C pînă la dizolvare completă (circa 20—30 min). Randamentul la hidroliză este de 92—95%.

Purificarea : se adaugă cărbune decolorant (spălat în prealabil cu acid clorhidric 10% şi cu apă distilată) şi după 15 min se filtrează printr-un filtru de sticlă cu placă filtrantă (frită). Filtratul se concentrează în vid, fără a depăşi temperatura de 60°C, în aparatura de sticlă, pînă la apariţia cristalelor. Se răceşte la 5°C şi apoi se filtrează. Filtratul se utilizează la proba ulterioară, iar cristalele de acid sulfosalicilic se usucă la 60—70°C ~48 ore, pentru eliminarea completă a acidului clorhidric.

Produsul obţinut se recristalizează din apă distilată încălzită la 50°C. Pentru obţinerea acidului sulfosalicilic pro analisi este necesară încă o recristalizare. Randamentul la purificare este de 85—90%.

Acidul sulfosalicilic pur şi pro analisi corespunde normelor de puritate respective [10, 11, 12].

Bibliografie

1. Rojahn C., Vorschriften zur Darstellung chemischer-pharmazeutischer phytochemischer Präparate, Berlin, 1947, II, p. 24.
2. ***, Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1949, I, p. 217.
3. Senderens J. B., Comp. rend. 1934, v. 198, p. 1655.
4. Parchomenko P., Chem. Listy, 1938, v. 32, nr. 15, p. 292.
5. Czaikowski I., Kotelko N., Przem. Chem. 1954, v. **35**, nr. 3, p. 142.
6. Patent R.D.G. nr. 9842, 14 mai 1955.
7. Pisanello G., Gazz chim. ital., 1888, v. **18**, p. 346.
8. ***, D.R.P. nr. 264786; C.Z. 1913 II, 1315; C.Z. 1914, **II**, 280; Frdl. 11,214.
9. Pollak, Gebauer, Fühnegg, Monts, 1916, v. **47**, p. 118.
10. ***, Reactivi şi produse chimice, sub redacţia lui V. Kuznețov, Ed. tehnică, 1956, p. 483.
11. ***, Czechoslovak fine chemicals standards Chemapol, Praha, v. II, p. 49.
12. Rosin J., Reagent chemicals and standards, New-York, 1950.

invenţii

Procedeu, aparat şi instalaţie de evaporare, concentrare şi topire pentru leşiile de sodă caustică

Invenţie R.P.R. Dosar nr. 41 269

Se cunosc procedee şi aparate pentru evaporarea, concentrarea şi topirea leşiilor într-o singură trecere, aparate care sînt alimentate cu leşii şi produc sodă deshidratată şi topită.

La unele procedee leşia se scurge pe suprafaţa exterioară a unor tuburi încălzite indirect în interior, cu abur, apă caldă sub presiune ori lichide speciale, tuburile fiind cuprinse într-o manta comună menţinută sub vid; în alte procedee, gazul de încălzire conturnează, după coborîre, capătul de jos al tuburilor şi se ridică, spălînd leşia de pe faţa exterioară a tuburilor.

La partea de jos, aparatele au băi pentru hidroxidul deshidratat şi topit. Toate aceste aparate distribuie lichidul în film subţire pe suprafaţa de scurgere şi, prin folosirea încălzirii cu agenţi purtători de căldură, necesită o aparatură cu productivitate redusă şi cu instalaţii de încălzire a agentului. S-au mai propus procedee pentru concentrarea şi topirea soluţiilor de sodă prin căderea lor în turnuri cu şicane, prin pulverizarea în curent de gaze calde, prin încălzirea directă a soluţiei, la flacăra unui arzător cufundat. Aceste procedee nu s-au impus însă în practică.

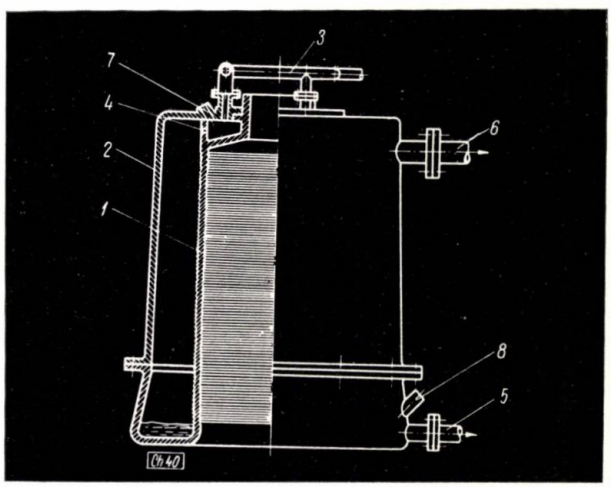
Noul procedeu, realizat de I. T. Rodeanu şi C. Spoitu de la Combinatul chimic « K. Marx », constă în evaporarea, concentrarea şi topirea leşiilor de sodă caustică într-o singură trecere, leşiile curgînd pe un perete înclinat în pînză consistentă, curgerea fiind frînată de crestăturile orizontale practicate pe perete.

Pentru avantaje de ordin constructiv, peretele de scurgere are forma unui trunchi de con cu baza mare jos şi este încălzit în interior. În curgerea continuă pe peretele exterior, încetinită de crestături, leşia, eventual preîncălzită, se evaporă şi se concentrează, iar hidroxidul rezultat se topeşte şi se scurge continuu. După purificarea sa în condiţii curente, cu reactivi cunoscuţi, topitura este trecută la ambalare. Procesul se poate desfăşura la presiunea atmosferică sau de preferinţă sub vid.

Aparatul este executat din fontă. El constă dintr-un trunchi de con cu bazin de colectare *1*, manta de protecţie şi de vid *2*, gurile de alimentare cu leşie *3* şi *4*, ştuţurile de alimentare a topiturii şi a vaporilor formaţi *5*, *6*. Aparatul mai este înzestrat cu dispozitivele necesare pentru măsură şi control *7* şi *8* şi este izolat termic.

Un astfel de aparat realizat, de exemplu, cu volumul total de 1,5 m^3, alimentat cu leşie de sodă caustică cu concentraţia de 450 g/l NaOH, supusă evaporării şi concentrării la o temperatură de circa 600°C, prin gaze fierbinţi, are productivitatea de peste 3 000 kg în 24 h. De asemenea, soda topită rezultată este lipsită de apă.

Noul aparat este ieftin şi simplu de executat; de asemenea, bilanţul termic este mult mai avantajos decît la procedeele cunoscute.



Obţinerea tiosulfatului de sodiu de uz fotografic din deşeurile sulfitice de la fabricarea fenolului

Nota a II-a

J. GOLDSTEIN

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat posibilitatea obţinerii unui tiosulfat de sodiu cristalizat, pornind de la deşeuri sulfitice şi sulf elementar. În nota de faţă, este tratată posibilitatea obţinerii unui produs de calitate superioară, printr-un procedeu tehnologic diferit, pornind de la aceleaşi materii prime.

Într-o lucrare de sinteză, Molineaux [2] studiază echilibrul şi cinetica reacţiei clasice:

$$Na_2SO_3 + S \rightleftarrows Na_2S_2O_3$$

şi comportarea sistemului ternar $Na_2SO_3-H_2O-Na_2SO_4$ la temperatura de 80—100°C, fierberea făcîndu-se sub agitare şi cu sulf în exces. Pe baza acestor studii şi a unor încercări pe o instalaţie experimentală, autorul stabileşte posibilitatea obţinerii unui tiosulfat de sodiu, pentru uzul fotografic, executînd eliminarea fenolului, principala impuritate din materia primă, prin tratarea deşeului sulfitic cu un curent gazos conţinînd 80% N_2 şi 20% CO_2 la 700—750°C. Fenolul eliberat este condensat într-un vas stropit cu acid sulfuric.

Deşeul sulfitic, folosit ca materie primă, este o masă amorfă castanie, avînd următoarea compoziţie:

Na_2SO_3 75—80%; Na_2SO_4 6—8%; $NaOC_6H_5$ 0,5—1%;

$Na_2S_2O_3$ 0,8—1,4%; Fe_2O_3 0,2—0,6%; umiditate 3—7%;

NaCl 0,01—0,1 ‰; insolubile în H_2O 0,3—0,7%.

Încercările de laborator au stabilit stadiile de eliminare a impurităţilor din materia primă, concomitent cu obţinerea de soluţii concentrate (50% $Na_2S_2O_3$) apte pentru a fi supuse operaţiei de cristalizare. Aceste impurităţi sînt: Na_2SO_3, Na_2SO_4, C_6H_5OH, Fe_2O_3.

Eliminarea Na_2SO_3 se face pe baza reacţiei propriu-zise. Pentru o reacţie totală şi o viteză sporită a procesului (fierbere 3—4 ore) se foloseşte sulf fin măcinat (reziduu pe sita de 018=0) în exces cu 5—10% faţă de cel stoechiometric, obţinîndu-se un randament de transformare de 99—99,5%.

Eliminarea Na_2SO_4 se face pe baza descreşterii solubilităţii Na_2SO_4, o dată cu creşterea concentraţiei soluţiei în tiosulfat. În soluţii de 50% $Na_2S_2O_3$ [3], solubilitatea Na_2SO_4 este, practic, zero, el rămînînd în nămolul format la sedimentarea soluţiei.

Eliminarea fierului: în deşeul sulfitic fierul se găseşte sub formă de Fe_2O_3, insolubil în soluţiile de reacţie, care rămîne alături de Na_2SO_4 în nămolul sedimentat.

În ceea ce priveşte fenolul, pentru stabilirea condiţiilor pentru eliminarea lui, fără o prealabilă calcinare a deşeului sulfitic în gaz inert — proces relativ greoi şi scump — s-a studiat eliminarea din soluţie de tiosulfat de sodiu prin cristalizare, fenolatul de sodiu rămînînd în soluţia mumă.

Incercări industriale

Într-un reactor din oţel plumbuit, prevăzut cu serpentină de încălzire şi agitator, se introduc peste soluţia mumă obţinută la o cristalizare anterioară, încălzită la 80°C şi sub agitare, deşeul sulfitic şi sulful, astfel încît să formeze după reacţie o soluţie de 46—49% tiosulfat.

După un timp de 3—4 ore, necesar reacţiei, soluţia obţinută se trimite cu o pompă centrifugă într-un decantor conic plumbuit şi prevăzut cu serpentină de încălzire. Operaţia de decantare durează 8—15 ore, după care soluţia limpede se trimite la cristalizare.

Cristalizarea se execută într-un cristalizor plumbuit, prevăzut cu o manta de răcire cu apă şi un agitator tip ancoră. Agitarea se execută cu o viteză de 8—10 rot/min, iar răcirea cu 3—10°C/h. După răcire, suspensia se trece într-un filtru plan, unde cristalele sînt spălate cu apă rece (5—10°C), iar apoi centrifugate.

Rezultatele obţinute sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Nr. exp.	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, %	Pb, %	Na_2SO_3, %	C_6H_5OH, %	Fe_2O_3, %	Insolubile în apă, %	NaCl, %
1	98,71	lipsă	0,037	lipsă	0,001	0,01	0,18
13	99,47	lipsă	0,21	lipsă	0,002	0,02	0,13
15	99,58	lipsă	0,16	lipsă	0,001	0,01	0,11
25	99,00	lipsă	0,47	urme	0,003	0,02	0,18
27	98,76	lipsă	0,10	lipsă	0,002	0,02	0,17
39	98,81	lipsă	0,22	lipsă	0,002	0,01	0,11
42	99,05	lipsă	0,03	lipsă	0,003	0,02	0,22
47	99,50	lipsă	lipsă	lipsă	0,001	0,01	0,20

Randamentul global al procesului este de 92—94%.

Concluzii

1. După metoda stabilită se poate obţine un tiosulfat de sodiu de calitate superioară, apt pentru uzul fotografic.

2. Impurităţile din deşeul sulfitic se elimină prin sedimentare şi cristalizare.

3. Randamentul industrial de transformare a Na_2SO_3 în $Na_2S_2O_3$ este de 92—94%.

4. Preţul de cost se reduce cu 25—30%.

Laboratorul de cercetări al uzinelor din Baia-Mare

Bibliografie

1. Goldstein J., Vătămanu L., Obţinerea tiosulfatului de sodiu din deşeurile sulfitice de la fabricarea fenolului, Rev. Chim. 1960, vol. II, nr. 7 p. 409—411.
2. Molineaux F., Fabricarea economică a tiosulfatului de sodiu, Chemical and Process Engineering, 1959, v. 40, nr. 12, p. 419—422.
3. ***, Spravocinik himica, v. III, Goshimizdat, 1952.

CRONICA

Noutăți tehnico-științifice din U.R.S.S.

Chimiștii sovietici au elaborat o metodă catalitică de alchilare a benzenului cu ajutorul metanolului, în prezența silicatului de aluminiu. La o variantă a metodei se lucrează în funcționare continuă la temperatura de 400—500°C. Raportul dintre benzen și metanol este 4 : 1. Se obțin compuși alchilați cu un randament de 95%. Amestecul obținut constă în toluen (60,5%), xilen (20,3%) și diverși alchilbenzeni.

Într-o altă variantă, alchilarea are loc la o presiune de 20 at, la 475°C, la un raport de 1 : 2 benzen-metanol, într-un aparat cu recircularea ingredienților. Într-un singur pasaj se obține un randament de 42,3% alchilbenzen.

*

La Institutul de chimie organică « Zelinski » al Academiei de Științe a U.R.S.S. a fost elaborată, în colaborare cu Institutul de cercetare al industriei de hidroliza lemnului, o metodă de obținere a polialcoolilor și a fenolilor din lemn sau din alte materiale vegetale, prin hidrogenare catalitică. Lemnul fin tocat, tratat cu acetonă, se încălzește într-o autoclavă cu o soluție apoasă diluată de acid fosforic, în prezența ruteniului metalic pe un suport de cărbune, la o presiune de 30—50 at, cu hidrogen.

Masa de reacție se filtrează, pentru separarea ligninei și a catalizatorului și filtratul trece printr-o coloană umplută cu schimbători de ioni, pentru eliminarea acidului fosforic. Soluția rezultată conține hexoli și pentoli, formați prin hidrogenarea polizaharidelor, care pot fi obținuți prin evaporare în vid și prin cristalizare.

În a doua fază a procedeului, reziduul de filtrare (conținînd lignina și catalizatorul) se încălzește cu o soluție apoasă de carbonat de sodiu, la o presiune de 50—70 at, cu hidrogen. Se formează fenol, *m*-crezol, pirocatechină etc., cu un randament de 35% față de lignină.

*

Cercetătorii Institutului de tehnologie chimică « Mendeleev » din Moscova au arătat că, prin introducerea nucleelor aromatice în molecula rășinilor poliamidice, pot fi ameliorate duritatea și rezistența termică a acestora. S-au sintetizat poliamide aromatice prin policondensarea benzidinei sau a compușilor din seria diamino-difenilmetanului cu dimetil-tereftalat. Patru dintre poliamidele sintetizate au avut următoarele caracteristici: duritatea Brinell: 17—25 kg/mm^2; greutatea moleculară: 10 000—14 000; punctul de topire: 200—500°C. Ele sînt solubile în crezoli și în acid sulfuric și sînt insolubile în dizolvanții obișnuiți. Produsul cel mai rezistent la temperatură ridicată este cel obținut prin policondensarea benzidinei cu dimetil-tereftalat (p.t. = 500°C). Policondensatele obținute din diamino-difenilmetan au puncte de topire mai joase.

*

A fost studiată recent posibilitatea obținerii catalitice, direct din oxigen și hidrogen, a apei oxigenate. Au fost încercați, drept catalizatori, paladiul și platina, dintre care primul a dat rezultate promițătoare. Prin urmărirea cineticii de reacție și prin considerații teoretice s-a ajuns la concluzia că în catalizatorul de paladiu există centre active formate din doi atomi de Pd, iar centrele active din catalizatorul de Pt conțin un singur atom. Mecanismul probabil de reacție de formare a H_2O_2 poate fi explicat prin faptul că dubletele de Pd din centrele active adsorb și scindează complet o moleculă de H_2 în 2 H, iar la molecula de oxigen, adsorbită la același dublet, se scindează numai una dintre cele două legături, formîndu-se —O—O—. Atomii de hidrogen și molecula —O—O— formează apoi H—O—O—H.

În cazul catalizatorului de platină, atît molecula de O_2, cît și cea de H_2 sînt complet scindate în atomi și astfel, din H și —O— se formează apa, H—O—H. Se crede că prin diluarea paladiului cu un suport adecvat s-ar putea realiza o producție industrială de H_2O_2 direct din elemente.

*

Cercetătorii sovietici au propus folosirea fibrelor de sticlă cu un conținut de oxid de uraniu, plutoniu sau toriu drept combustibil nuclear. Un combustibil similar, cu un conținut în oxid de uraniu-235, a fost experimentat cu succes.

Elementele de combustibil de acest fel sînt termostabile și rezistente la agenți chimici și pot fi folosite pînă la temperaturi de 1 000°C. Eliminarea produselor de fisiune și înlocuirea elementelor de combustibil sînt simple, iar obținerea acestui combustibil nu este costisitoare.

La adunarea oamenilor de știință și a oamenilor de artă ai R.S. Cehoslovace, care a avut loc la Praga, la 22 septembrie 1961, academicianul Jaroslav Heyrowski — savant cu renume mondial — laureat al Premiului Nobel pentru cercetările sale în domeniul polarografiei, al cărei fondator este, a adresat asistenței un însufițit apel pentru pace, pe care îl reproducem în cele ce urmează:

Stimată adunare,

Permiteți-mi, ca, la întîlnirea de astăzi a oamenilor de știință și a oamenilor de artă, să vă adresez cîteva cuvinte cu privire la problema întăririi păcii și a încheierii tratatului de pace cu Germania, care constituie centrul atenției tratativelor noastre și care atrage atenția întregii omeniri. Această problemă prezintă o importanță vitală pentru întregul glob pămîntesc și, ca atare, fiecare om trebuie să ia o poziție hotărîtă în această problemă și să fie deplin conștient de responsabilitatea sa. Fiecare om, care este interesat în prosperitatea și viitorul mai bun al omenirii, nu poate rămîne indiferent față de aceasta. Conștiința noastră ne conduce spre o comunitate de idei cu toate popoarele lumii și ne întărește simțul de răspundere în fața națiunii.

În ce mă privește, fac parte din generația de sacrificiu care a supraviețuit celor două războaie mondiale, generație adultă în primul război mondial. Memoria noastră este precisă, amintirile și-au păstrat toată ascuțimea, grozăviile războiului revin în contururi bine definite. Deși pînă în prezent noi am trăit schimbări radicale și am fost martorii unui progres nemaivăzut, totuși amintirile despre grozăviile războiului rămîn proaspete în mințile noastre. Depănînd aceste amintiri, cu durere ne gîndim la faptul că multe idei măreț au fost folosite abuziv și cu amărăciune cugetăm la faptul că multe forțe umane și multă energie au fost transformate în pustiu și ruine.

Ca reprezentant al unei națiuni, în memoria căreia nu va dispărea niciodată perioada Münchenului și zilele negre în care s-a produs agresiunea forțelor neîndurătoare ce au pregătit cel de-al doilea război mondial, eu observ cu teamă că aceste forțe nu tac și din nou au renăscut. Este necesar să se găsească calea cu ajutorul căreia să se lichideze rămășițele războiului, pentru ca aceste forțe

să nu se mai poată avînta niciodată într-un asemenea joc periculos. Acest pericol pentru viitor şi această teamă ne impun sarcini de răspundere. Pentru omul contemporan progresist « viitorul » nu înseamnă numai un cuvînt. Acesta este un drum ştiinţificeşte fundamentat şi planificat, este programul lui faţă de care el nu poate rămîne indiferent.

Trăim într-o ţară care are pe deplin dreptul moral de a-şi ridica glasul său prevenitor şi mobilizator pentru a cere încheierea tratatului de pace cu Germania. Acesta constituie un pas important pe calea înlăturării unui nou război mondial şi a dezarmării generale şi totale sub un control sever. Sînt speranţe că această cale va aduce pacea în lumea întreagă.

Aş dori astăzi să vă povestesc ceva din experienţa mea. În ultimii ani, mai ales, am avut posibilitatea ca în călătoriile mele să discut cu cei mai renumiţi oameni de ştiinţă din lume. Majoritatea acestora nu au, în ţările unde lucrează, putere, în înţelesul politic al cuvîntului. Totuşi, toţi reprezintă autoritatea morală a unei intelectualităţi distinse şi aproape toţi cunosc, cu mai mare sau mai mică precizie, situaţia actuală creată în lume şi care predomină îndeosebi după al doilea război mondial — existenţa celor două sisteme mondiale şi consecinţele acesteia.

Progresul tehnic în ultimele decenii a dus la o lărgire a cunoştinţelor ştiinţifice cu o viteză care mai înainte era de neînchipuit şi care se măreşte de la o zi la alta. Sub influenţa ei, în ştiinţă întărim colaborarea, întrecerea spontană şi schimbul de experienţă care descoperă şi lămureşte vederile. Activitatea ştiinţifică în domeniul problemelor sociale uneşte pe reprezentanţii sistemelor sociale diferite şi duce la punerea de acord a problemelor importante pentru viitorul întregii omeniri. Noi trebuie să vă informăm, cu profundă satisfacţie, că nu numai cercetătorii renumiţi în domeniul energiei nucleare, ci şi toţi oamenii de ştiinţă cinstiţi din lume dezaprobă întrebuinţarea armei atomice şi avertizează cu convingere asupra pericolului pe care aceasta îl constituie. Ei pornesc de la logica gîndirii ştiinţifice şi contribuie la realizarea ideii umanismului socialist. Ei arată calea prin care este posibilă rezolvarea problemelor mondiale importante în armonie cu setea tradiţională a omenirii pentru viaţă şi pentru pace.

Această experienţă mă conduce la concluzia că oamenii de ştiinţă cinstiţi şi onorabili din cele mai diferite ţări îşi vor ridica glasul şi îşi vor spune, cu tot simţul de răspundere, cuvîntul în problemele cele mai importante ridicate de situaţia internaţională actuală. Ca om de ştiinţă al unei ţări care şi-a jertfit fiii şi a fost supusă la grele încercări, vreau să mă adresez oamenilor de ştiinţă cu chemarea de a susţine prin autoritatea lor examinarea realistă a problemelor internaţionale şi întărirea păcii în lumea întreagă.

Eu cred în raţiunea omenească, cred profund în geniul creator al omenirii şi în străduinţa ei pentru un viitor fericit. De aceea, cred că glasul ei va răsuna în aceeaşi comunitate de idei, în scopul asigurării acestui viitor fericit.

Ştiri din R. P. Ungară

Combinatul Chimic de la Borsod a început fabricarea protoxidului de azot, N_2O, utilizat ca agent narcotic. Actualmente se produc 25—30 kg/zi, prevăzîndu-se mărirea producţiei într-un viitor apropiat.

În cursul acestui an, în acelaşi combinat s-a trecut la aplicarea industrială a procedeului, în care a fost înlocuit carbonatul de calciu cu dolomit, la fabricarea îngrăşămintelor sintetice.

*

La uzinele de produse azotoase din Pét se construieşte o fabrică de oxigen cu o capacitate de 1 500 m^3/h, care va produce, în afară de oxigenul necesar fabricaţiei, şi oxigen lichefiat pentru sudare.

Tot la Pét se va înfiinţa o fabrică de borhidrură de sodiu, care va intra în producţie în cursul anului 1962. Borhidrura de sodiu va fi folosită ca agent selectiv de reducere, mai ales la fabricarea vitaminei B_6 şi a cloramfenicolului.

O nouă fabrică de îngrăşăminte sintetice lichide a fost construită, de asemenea, în cadrul uzinelor din Pét. Acest îngrăşămînt conţine amoniac, azotat de amoniu şi azotat de calciu. Aproximativ 1 000 t îngrăşămînt lichid au fost puse la dispoziţia agriculturii maghiare, pentru încercări în cursul anului 1961, atît sub forma produsului de mai sus, cît şi sub formă de soluţie apoasă de amoniac.

Sînt în curs încercări pentru folosirea bicarbonatului de amoniu ca adaos la hrana animalelor. Conform datelor din literatură, bicarbonatul de amoniu are — în creşterea animalelor — un efect similar cu acela al ureei.

*

În industria chimică din R.P.U. mişcarea de inovaţii este în continuă creştere. Totalul economiilor în anul 1960 se cifrează la 240 000 000 forinţi. Din 7 700 propuneri au fost realizate industrial 6 500 inovaţii.

Pentru promovarea mişcării de inovaţii şi pentru îmbunătăţirea administraţiei, Ministerul Industriei Grele a iniţiat un curs pentru responsabilii cu inovaţiile.

Cercetătorii de la rafinăria din Almasfüzitö au pus la punct o metodă de rafinare acidă pentru obţinerea unui ulei de transformatoare, de calitate superioară.

Noutăţi tehnice

Pentru obţinerea sodiului metalic pur, operaţia de distilare a fost înlocuită cu o filtrare a acestuia cu ajutorul unor filtre poroase din oţel inoxidabil. Aceste filtre sînt confecţionate din ţesături metalice supuse unui tratament de fritaj. Dimensiunile porilor variază între 2 şi 40 de microni, fapt care permite utilizarea lor şi la filtrarea oxigenului lichid pentru eliminarea cristalelor de bioxid de carbon sau a altor impurităţi.

★

Radioliza metanolului a făcut obiectul a numeroase cercetări în cursul ultimilor ani. Sub acţiunea diferitelor radiaţii, metanolul este transformat în formaldehidă, etilenglicol, metan, oxid de carbon şi hidrogen. Din punct de vedere economic cel mai mare interes îl prezintă transformarea metanolului în etilenglicol, deşi rezultatele obţinute pînă acum la radioliza metanolului în fază lichidă la 100°C nu sînt încă satisfăcătoare pentru a fi industrializate.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea sulfului constă în absorbţia bioxidului de sulf şi a hidrogenului sulfurat într-un solvent organic şi în apă. Cei doi reactanţi reacţionează la contactul dintre solventul organic şi apă, formînd sulf. Prin adaos de dimetilanilină, dietilanilină, dipropilanilină sau de trietilanilină în solventul organic, sulful format se prezintă sub formă de granule care se separă mai uşor.

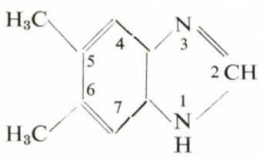
★

În curînd va începe construirea unor noi instalaţii pentru fabricarea acidului sulfuric în care prăjirea piritelor se face cu ajutorul oxigenului în locul aerului. Capacitatea de producţie a acestor instalaţii este de 350 000 t/an acid sulfuric, avînd ca subprodus 170 000 t minereu de fier îmbogăţit la 65%. Cuptorul în care are loc prăjirea piritelor, fiind alimentat cu oxigen, temperatura de funcţionare a acestuia se ridică, aşa încît oxidul de fier, format odată cu bioxidul de sulf, se aglomerează şi poate astfel fi folosit apoi în siderurgie. Căldura degajată prin reacţia de oxidare în cuptor este valorificată prin producerea de abur care alimentează o centrală termică cu o putere de 60 milioane kW.

SCURTE COMUNICĂRI

H. Beral, D. Popescu, T. Constantinescu: **Contribuţii la dozarea 5,6-dimetilbenzimidazolului**

În urma unor studii recente cu privire la structura vitaminei B_{12}, s-a constatat că 5, 6-dimetilbenzimidazolul este un produs de degradare a vitaminei B_{12} şi un produs intermediar în sinteza ei (K. Folkers şi colaboratorii, 1950), fiind legat glicozidic în poziţia 1 de *D*-riboză în forma furanozică, iar mai departe, prin intermediul unei molecule de acid fosforic, de inelul unei porfirine modificate, cu cobalt legat complex (coordinativ) [1,2]:



5,6-Dimetilbenzimidazol

Unii autori [3] propun dozarea colorimetrică şi fluorometrică a vitaminei B_{12} prin hidroliza ei în anumite condiţii la 5, 6-dimetilbenzimidazol, care poate da compuşi adecvaţi acestor dozări.

5, 6-dimetilbenzimidazolul este o pulbere cristalină de culoare roşie-brună, cu p.t. 205–206°C cu descompunere, solubilă în alcool, eter, acetonă, cloroform, apă (la cald) şi în acizi minerali [4].

În cercetările efectuate autorii s-au orientat după proprietăţile citate în literatură pentru grupa imidazol, dintre care se enumeră următoarele:

— Imidazolul este o bază relativ tare ($K_b = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$), mai tare decît pirolul, pirazolul şi piridina [5]. Înlocuirea hidrogenului de la azot cu potasiu nu se poate obţine [6].

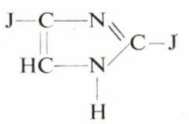
— Formează săruri cristalizate cu acizii tari [6].

— În soluţie amoniacală de $AgNO_3$ precipită o sare greu solubilă în amoniac [7].

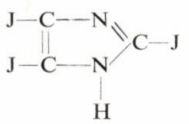
— Imidazolul şi derivaţii săi posedă o mare stabilitate chimică.

— Halogenarea se poate face în mediu apos [6,8], alcalin [9], de cloroform [10] sau de eter [11].

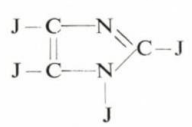
— Iodurarea imidazolului a fost studiată de Pauly [6,12], care a arătat că se poate obţine diiodo-2,4-imidazol, triiodo-2, 4, 5-imidazol şi tetraiodoimidazolul, la care al patrulea atom de iod se fixează la un atom de azot [6]:



Diiodoimidazol



Triiodoimidazol



Tetraiodoimidazol

Ţinînd seamă de aceste proprietăţi, autorii au stabilit o metodă iodometrică de dozare pentru produsul 5,6-dimetilbenzimidazol.

Modul de lucru. Se cîntăresc exact 0,05 g substanţă şi se aduc într-un balon cotat de 50 ml. Se adaugă 10 ml HCl 10% şi se încălzeşte pînă la dizolvarea completă. După răcire se introduc 30 ml soluţie de iod 0,1 *n* şi se completează cu apă la semn. Se lasă la întuneric timp de 5 min, după care se filtrează prin filtru uscat. Se aruncă primele filtrate, se introduc 25 ml din filtrat într-un flacon de titrare şi se titrează excesul de iod cu soluţia de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*; spre sfîrşitul titrării se adaugă soluţia de amidon. 1 ml soluţie iod 0,1 *n* corespunde la 0,04875 g produs. Datele calculului statistic pentru rezultatele obţinute sînt:

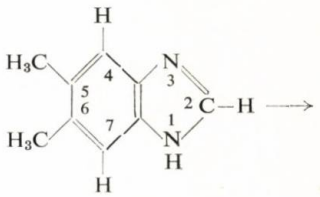
$M = 99{,}31\%$; $S_M = 0{,}144$; $S = 0{,}644$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}09$; $A = 99{,}31\% \pm 0{,}3$; $n = 20$.

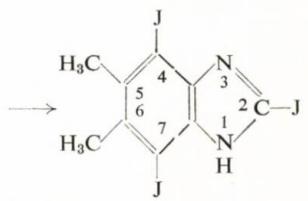
Discuţii. Din indicaţiile din literatura citată se observă că se pot obţine derivaţi di-, tri- şi tetraioduraţi. În condiţiile de lucru autorii au stabilit că un derivat triiodurat se obţine în felul următor: precipitatul obţinut pe filtru a fost spălat de mai multe ori cu apă acidulată şi apoi uscat. O cantitate cîntărită din acest precipitat a fost calcinată cu amestec de carbonaţi; iodul din produsul iodurat a trecut sub forma ionică (J^-).

După răcire produsul a fost dizolvat în apă acidulată cu acid azotic; dozarea iodului s-a făcut argentimetric, prin metoda Volhard. Rezultatele obţinute indică prezenţa a trei atomi de iod la o moleculă de dimetilbenzimidazol. Echivalentul va fi deci o treime din greutatea moleculară:

$$\frac{Gm}{3\,|} = \frac{146{,}19}{3} = 48{,}73\,.$$

În ceea ce priveşte poziţia celor trei atomi de iod în moleculă — ţinînd seamă de formulele date [6] pentru derivaţii ioduraţi ai imidazolului, citaţi — ei sînt probabil situaţi în poziţiile 2, 4, 7;





Nu este exclus ca în cazul triiododerivatului 5,6-dimetilbenzimidazolului unul dintre atomii de iod să ocupe poziţia 1; autorii citaţi [6] arată că fixarea unui atom de halogen la azot nu reprezintă nimic excepţional.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

---

E. Ruckenstein: **O metodă aproximativă pentru soluţionarea unor probleme de transfer de masă în regim nestaţionar**

În această lucrare se propune o metodă aproximativă pentru rezolvarea unor probleme de transfer de masă între particulele solide ale unui strat fix şi un fluid care curge prin strat. Metoda constă în transformarea ecuaţiilor fundamentale — pe baza unor aproximaţii şi a unor schimbări de funcţie şi variabilă — în ecuaţii de forma celor valabile atunci cînd se consideră că este realizat, în fiecare secţiune a coloanei, echilibrul termodinamic între cele două faze.

Pentru ilustrare se va considera cazul în care transferul de masă în faza solidă este determinant pentru viteza procesului de transfer dintre cele două faze.

Pentru reprezentarea procesului de curgere a fluidului prin strat se va folosi în prima parte a lucrării modelul difuzional, iar în partea a doua — modelul celular. Reamintim că în modelul difuzional se consideră că datorită curgerii fluidului

---

[1] C. D. Nenițescu, Tratat elementar de chimie organică, 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1960.
[2] E. Ciorănescu, Medicamente de sinteză, Editura tehnică, Bucureşti, 1960.
[3] G. E. Baxer, J. C. Richards, Arh. Biochem, 1950, v. **29**, p. 75–84; ref. C.A., 1951, 47662 *a*.
[4] Index Merck 1960, p. 370.
[5] G. Deliclin, Ber., **39**, 1906, pag. 1931.
[6] V. Grignard, Traité de chim. org., **20**, 1959, pag. 849.
[7] Wiss, Ber. **10**, 1877, pag. 1373.
[8] Wiss, Ber. **10**, 1877, pag. 1370; Radzizewski, 1882, Ber, **15**, pag. 2707.
[9] Wallach, Liebigs Ann., **214**, 1882, p. 318.
[10] Pymann, J. Chem. Soc. London, **97**, 1910, pag. 1824; Jowet, Potter, J. Chem. Soc. London, **83**, 1903, pag. 446.
[11] Radzizewski, Ber., **17**, 1884, pag. 1292; Ligt, Pymann, J. Chem. Soc. London, **121**, 1922, pag. 2628.
[12] Pauly, Ber., 43, 1910, pag. 2252.

prin strat are loc o amestecare axială care urmează legea lui Fick, în timp ce în modelul celular se asimilează stratul fix cu o succesiune de celule în care amestecarea este perfectă, fiecare celulă avînd o înălțime apropiată ca valoare de diametrul particulelor solide.

Modelul difuzional. Să notăm cu c concentrația medie pe secțiune în fluid a unuia dintre componenți și cu q concentrația medie a aceluiași component în particulă. Un bilanț de materiale, în cadrul modelului difuzional, conduce la ecuația:

$$(1-\varphi)\frac{\partial c}{\partial t} + u\frac{\partial c}{\partial x} - E\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -\varphi\frac{\partial q}{\partial t}, \quad (1)$$

în care:

φ reprezintă fracțiunea de volum ocupată de particulele solide;
u — raportul dintre debitul volumetric al fluidului și secțiunea tubului;
x — distanța la locul de intrare a fluidului;
t — timpul;
E — coeficientul axial de amestecare.

Dacă cele două faze s-ar afla în echilibru termodinamic, atunci $q = f(c)$. Vom presupune, pentru simplificare, că $f(c) \equiv Hc$, H fiind o constantă de echilibru. Acest echilibru termodinamic nu este însă, în general, realizat decît la interfață. În cazul pe care-l considerăm, concentrația la interfață în faza lichidă este practic egală cu c. Concentrația la interfață în faza solidă este deci egală cu Hc. Să notăm cu q_0 concentrația în granule în momentul inițial și cu q_i concentrația la interfață.

Dacă reprezentăm procesul care are loc în granulă printr-un model de difuziune, atunci concentrația medie q la un moment dat t este dată de ecuația:

$$\frac{q-q_0}{q_i-q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{Dt\pi^2 n^2}{r_0^2}\right), \quad (2)$$

în care D reprezintă coeficientul de difuziune și r_0 — raza granulei. O expresie mai simplă, care aproximează în mod satisfăcător membrul drept al ecuației (2), a fost propusă de către V e r m e u l e n:

$$\frac{q-q_0}{q_i-q_0} = \left[1-\exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{r_0^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \equiv \Phi(t). \quad (3)$$

Prin urmare,

$$q = q_0 + (Hc - q_0)\,\Phi(t). \quad (4)$$

Avînd în vedere faptul că într-o coloană fluidul nu vine în contact cu o particulă situată la distanța x în momentul zero ci după un timp egal cu $\frac{x(1-\varphi)}{u}$, rezultă că ecuația (4) poate fi folosită dacă $t \gg \frac{x(1-\varphi)}{u}$.

Aproximația principală care apare însă în calculul nostru este legată de faptul că în deducerea ecuației (2) se consideră că q_i este independent de timp. Ecuația (4) permite să scriem ecuația (1) sub forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}[(1-\varphi)c + \varphi(Hc - q_0)\Phi(t)] + u\frac{\partial c}{\partial x} - E\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0. \quad (5)$$

Dacă efectuăm schimbarea de funcție

$$C = (1-\varphi)c + \varphi(Hc - q_0)\Phi \quad (6)$$

și schimbarea de variabilă

$$\theta = \int_0^t \frac{dt}{(1-\varphi) + \varphi H\,\Phi(t)}, \quad (7)$$

ecuația (5) capătă forma ecuației valabile cînd este realizat echilibrul termodinamic, în fiecare secțiune, între cele două faze.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} + u\frac{\partial C}{\partial x} - E\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0. \quad (8)$$

Se poate arăta — amănunte se vor da în lucrarea în extenso — că dacă considerăm cazul unui tub suficient de lung și folosim condițiile inițiale și la limită:

$$C = C' = \text{const} \quad \text{pentru } \theta = 0,$$

$$uC_{-0} = uC_{+0} - E\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=+0} \quad \text{pentru } x = 0,$$

soluția ecuației (8) are forma:

$$C - C' = u\int_0^{\theta}[C_{-0}(\mu) - C']\,R(x, \theta-\mu)\,d\mu, \quad (9)$$

în care:

$$R(x,\theta) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi E\theta}}\exp\left\{-\frac{(x-u\theta)^2}{4E\theta}\right\} - \frac{u}{2E}\exp\left\{\frac{ux}{E}\right\}\operatorname{erfc}\left\{\frac{x+u\theta}{2\sqrt{E\theta}}\right\}. \quad (10)$$

Modelul celular. În cadrul acestui model, un bilanț de materiale conduce la ecuațiile:

$$b(1-\varphi)\frac{\delta c_m}{\delta t} + u(c_m - c_{m-1}) = -\varphi b\frac{\delta q_m}{\delta t} \quad (11)$$

Indicele m se referă la celula m (numerotăm celulele de la o la m), iar b reprezintă înălțimea unei celule.

Schimbarea de funcție (6) și de variabilă (7) permite obținerea ecuației diferențiale și cu diferențe finite

$$b\frac{\delta C_m}{\delta \theta} + u(C_m - C_{m-1}),$$

care are forma ecuației valabile cînd este realizat echilibrul termodinamic între cele două faze, în fiecare celulă.

Condițiile inițială și la limită

$$C_m = C' \text{ pentru } \theta = 0 \text{ și } b\frac{\delta C_0}{\delta \theta} + u(C_0 - C_i) = 0$$

conduc la

$$C_m - C' = \frac{1}{m!}\left(\frac{u}{b}\right)^{m+1}\int_0^{\theta}[C_i(\mu) - C'](\theta-\mu)^m e^{-\frac{u}{b}(\theta-\mu)}\,d\mu.$$

Detalii vor fi date în lucrarea in extenso.

Metoda poate fi folosită și atunci cînd determinant pentru viteza procesului de transfer este procesul de transfer în fluid, sau chiar atunci cînd ambele procese de transfer sînt determinante pentru viteza procesului. Se obțin final tot ecuațiile (9) și (13) și se schimbă numai funcția Φ. Adăugăm că și cazuri în care au loc reacții chimice pot fi soluționate în cadrul metodei aproximative propuse.

Institutul politehnic București

R. Vasiliev, M. Madgearu, M. Rădulescu și Gr. Anastasescu: **Dozarea gaz-gravimetrică a nitritului de sodiu din unele amestecuri medicamentoase**

Pentru dozarea nitritului de sodiu din amestecurile medicamentoase se cunosc diferite metode, dependente de cantitatea de nitrit și de natura celorlalte componente.

Introducerea acidului sulfamic în lucrările curente de analiză a deschis noi perspective pentru dozarea nitritului de sodiu.

Astfel, C a r s o n stabilește o micrometodă gazometrică pe baza reacției: $NO_2^- + NH_2SO_3H \rightarrow N_2 + SO_4H^- + H_2O$, cu o precizie de $\pm 0{,}3\%$.

Întrucît această reacție poate fi considerată specifică pentru NO_2^- și ținînd seamă că din reacție rezultă o cantitate de aproximativ 40% (40,58%) azot, autorii propun punerea la punct a unei metode gaz-gravimetrice pentru dozarea directă a nitritului de sodiu din amestecurile medicamentoase.

Partea experimentală. Pentru experimentările efectuate a fost folosit un aparat Geissler și următorii reactivi:

— soluție de acid sulfamic 2 %;
— bromură de potasiu cristalizată;
— soluție de hidroxid de sodiu 10% — care servește drept lichid de spălare a azotului și fixează bioxidul de carbon provenit din carbonatarea unora dintre ingrediente.

Tehnica de lucru. Se cîntărește la balanța analitică o parte din amestecul medicamentos, echivalentă cu 0,10—0,20 g nitrit de sodiu și se introduce cantitativ, cu precauție, în aparatul Geissler. Se adaugă apoi aproximativ 0,20 g bromură de potasiu cristalizată și 20—30 ml apă. Se încarcă aparatul cu soluția de acid sulfamic și se introduce ca lichid de spălare soluție de hidroxid de sodiu 10%. Se tarează aparatul. Reacția se declanșează cu precauție, introducînd acidul sulfamic în porțiuni mici și agitînd ușor.

Cînd nu se mai degajă bule de gaze, aparatul se cîntărește din nou. Diferența dintre ambele cîntăriri reprezintă cantitatea de azot degajată.

Calculele se fac cu ajutorul formulei:

$$G = \frac{G_1 \cdot 69{,}01 \cdot G_3}{G_2 \cdot 28},$$

în care:

G este cantitatea de $NaNO_2$ determinată;
G_1 — cantitatea de azot degajată (diferența dintre ambele cîntăriri);
G_2 — cantitatea de amestec luată în lucru;
G_3 — cantitatea de amestec la care se raportează cantitatea de $NaNO_2$ determinată.

Rezultatele determinărilor efectuate pentru diferite amestecuri sînt redate în tabelele 1 şi 2.

Tabela 1

AMESTEC DE NITRIT DE SODIU CU FRUNZE DIGITALA

Nr. crt.	Cantitatea de nitrit de sodiu luată în lucru, g	Cantitatea de nitrit de sodiu găsită, g	Eroarea absolută	Eroarea relativă, %
1	0,1854	0,1865	+0,0011	+0,59
2	0,2520	0,2538	+0,0018	+0,71
3	0,1025	0,1025	0,0000	0,00
4	0,1794	0,1826	+0,0032	+1,78
5	0,1535	0,1523	−0,0012	−0,78
6	0,1769	0,1792	+0,0023	+1,30
7	0,2735	0,2735	0,0000	0,00
8	0,2396	0,2415	+0,0019	+0,79
9	0,1775	0,1801	+0,0026	+1,46
10	0,2530	0,2575	+0,0045	+1,78
11	0,3134	0,3176	+0,0042	+1,34

Tabela 2

AMESTEC DE NITRIT DE SODIU CU LUMINAL SODIC, TEOBROMINĂ

Nr. crt.	Cantitatea de nitrit de sodiu luată în lucru, g	Cantitatea de nitrit de sodiu găsită, g	Eroarea absolută	Eroarea relativă, %
1	0,1303	0,1317	+0,0014	+1,07
2	0,1461	0,1496	+0,0035	+2,40
3	0,1489	0,1510	+0,0021	+1,41
4	0,1510	0,1546	+0,0036	+2,38
5	0,1947	0,1906	−0,0041	−2,11
6	0,1928	0,1947	+0,0019	+0,99
7	0,1642	0,1662	+0,0020	+1,22
8	0,2582	0,2524	−0,0058	−2,25
9	0,1636	0,1657	+0,0021	+1,28
10	0,2413	0,2421	+0,0008	+0,33
11	0,1732	0,1771	+0,0039	+2,25
12	0,1923	0,1965	+0,0042	+2,18

În literatura de specialitate există indicaţii asupra reacţiei dintre ionul azotos şi ionul sulfamat (Li — Ritter 1953) din care rezultă că această reacţie are loc concomitent după două mecanisme: după mecanismul reacţiilor de diazotare şi după cel al reacţiilor de dezaminare. Al doilea mecanism este cel predominant şi are o viteză mai mare decît primul, dar ambele sînt catalizate de prezenţa ionilor Cl^- şi Br^-. Din această cauză în analizele efectuate a fost folosit KBr. Din studiul întreprins de aceiaşi autori, la 25°C şi diferite valori *p*H, rezultă că la *p*H = = 3,5—4,6 se obţin valori concordante pentru viteza de reacţie, observîndu-se unele creşteri la *p*H = 0,2—2,1. Cercetările efectuate la diferite valori *p*H < 4,6 nu au arătat avantaje din punct de vedere practic.

Metoda stabilită pentru dozarea nitriţilor se bazează pe o reacţie specifică şi se poate aplica în diferite amestecuri care conţin ingrediente colorate — cum sînt extractele, unde celelalte metode de dozare a NO_2 sînt inaplicabile.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

R. Vasiliev, V. Scîntee şi *E. Şişman:* **Dozarea în mediu neapos a codeinei şi luminalului din produsul « Codenal »**

Produsul « Codenal » conţine codeină şi luminal. Pentru dozarea acestor componente sînt oficializate metode volumetrice în mediu apos care conduc la erori apreciabile.

În literatura de specialitate sînt descrise diferite procedee bazate pe extracţii selective cu solvenţi organici pentru dozarea codeinei şi a luminalului din amestecurile medicamentoase. Componenta extrasă poate fi dozată gravimetric, volumetric etc.

La dozarea codeinei din săruri precum şi din unele amestecuri în mediu neapos au fost folosiţi ca medii de titrare diferiţi solvenţi — acidul acetic glacial, cloroformul sau amestecurile de solvenţi — iar ca reactiv de titrare, soluţie de acid percloric în dioxan sau acid *p*-toluensulfonic; dozarea s-a efectuat potenţiometric sau vizual, la diferiţi indicatori (cristal violet, roşu de fenol).

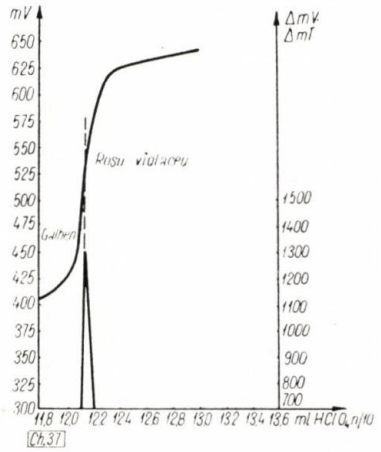


Fig. 1. Dozarea codeinei (bază) în mediu de metanol.

Luminalul se poate doza în mediu de dimetilformamidă sau cloroform cu o soluţie benzen-metanolică de metoxid de sodiu la indicator albastru de timol.

Cercetările efectuate pentru dozarea componentelor din comprimatele « Codenal », fără o prealabilă separare, au condus la concluzia că în cazul de faţă metodele cunoscute din literatură pentru dozarea codeinei nu dau rezultate bune. În acest scop a fost pusă la punct o nouă metodă de dozare a codeinei, folosind ca mediu de titrare alcoolul metilic, ca reactiv de titrare o soluţie de acid percloric în dioxan, la indicator albastru de timol.

Pentru dozarea luminalului au fost obţinute rezultate bune, folosind ca mediu de titrare dimetilformamida, ca reactiv de titrare o soluţie benzen-metanolică de metoxid de sodiu, la indicator albastru de timol.

În prealabil a fost stabilită dozarea codeinei în mediu de alcool metilic, verificată prin titrare potenţiometrică (electrozi calomel + platină), cu urmărirea concomitentă a virajului indicatorului. Pe baza datelor obţinute au fost trasate curbele din figura 1.

Partea experimentală. Pentru dozarea codeinei şi a luminalului din produsul « Codenal » a fost stabilită următoarea tehnică de lucru:

Reactivi necesari:

— Soluţie de acid percloric 0,1 *n* în dioxan, cu normalitatea stabilită pe urotropină sau piramidon.

— Soluţie de metoxid de sodiu 0,1 *n* preparată astfel: se dizolvă 2,5 g sodiu metalic, în porţiuni mici, în 150 ml alcool metilic, şi se completează cu benzen la 1 000 ml. Normalitatea soluţiei se stabileşte pe acid succinic.

— Alcool metilic; dimetilformamidă.

— Soluţie indicator albastru de timol 0,5% în alcool metilic.

Tabela 1

DOZAREA CODEINEI DIN PRODUSUL « CODENAL »

Nr. crt.	Cantitatea găsită, mg/comprimat	Eroarea faţă de *M*, %
1	10,90	+0,01
2	10,90	+0,01
3	10,82	−0,07
4	10,88	−0,01
5	11,15	+0,26
6	10,80	−0,09
7	10,88	−0,01
8	10,74	−0,15
9	10,89	0
10	10,92	+0,03

$M = 10{,}89$; $S_M = 0{,}034$; $S = 0{,}107$;
$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}26$; $A = 10{,}89 \pm 0{,}077$.

Dozarea codeinei. Se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 20 comprimate fin pulverizate (echivalent cu aproximativ 0,20 g codeină) şi se agită 5 min cu 30 ml alcool metilic. Se adaugă 4—5 picături soluţie de indicator albastru de timol şi se titrează cu soluţie 0,10 *n* de acid percloric în dioxan, de la galben la roşu-violaceu.

1 ml soluţie de acid percloric 0,10 *n* corespunde la 0,03174 g codeină (monohidratată).

Dozarea luminalului. Se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 20 comprimate fin pulverizate (echivalent cu aproximativ 0,15 g luminal), se agită cu 25 ml dimetilformamidă, neutralizată în prealabil cu o soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu, la indicator albastru de timol şi se titrează cu soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu, pînă la viraj de la galben la albastru.

1 ml soluţie de metoxid de sodiu 0,10 *n* corespunde la 0,02322 g luminal.

Tabela 2

DOZAREA LUMINALULUI DIN PRODUSUL « CODENAL »

Nr. crt.	Cantitatea găsită, mg/comprimat	Eroarea faţă de *M*, %
1	7,89	−0,03
2	7,89	−0,11
3	7,96	+0,04
4	8,03	+0,09
5	7,89	−0,03
6	7,96	+0,04
7	7,86	−0,06
8	7,97	+0,05
9	7,97	+0,05
10	7,84	−0,08

$M = 7{,}92$; $S_M = 0{,}021$; $S = 0{,}06$;
$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}26$; $A = 7{,}92 \pm 0{,}045$.

Rezultatele obţinute la dozarea codeinei şi luminalului din comprimate « Codenal » sînt înscrise în tabelele 1 şi 2.

Tehnica propusă este exactă, rapidă şi simplă şi poate substitui procedeele oficializate pentru dozarea componentelor din produsul « Codenal », precum şi metodele clasice laborioase.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

Noutăți tehnico-științifice

Procedeul pentru obținerea directă a acetaldehidei prin oxidarea etilenei prezintă avantaje care determină aplicarea lui pe scară tot mai largă în industrie:

— reacțiile de oxidare decurg cu un randament ridicat, aproximativ 95%;

— produsele secundare se obțin în cantități neglijabile;

— operațiile se efectuează la temperaturi și presiuni relativ joase;

— procedeul necesită un consum minim de utilități și investiții reduse;

— procedeul menționat poate folosi ca agent de oxidare al etilenei fie oxigenul (oxidarea într-o singură fază), fie aerul (oxidarea în două faze).

În acest proces se folosește drept catalizator o soluție apoasă de clorură cuprică conținînd o mică cantitate de clorură de paladiu, care reacționează ca purtător de oxigen și oxidează etilena selectiv la carbonil.

Procesul de oxidare directă a etilenei la acetaldehidă decurge după următoarele reacții:

$$C_2H_4 + 2CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl} CH_3CHO + 2HCl + 2CuCl \quad (1)$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O \quad (2)$$

În timpul procesului, clorura de paladiu este redusă la paladiu metalic față de care clorura cuprică acționează ca agent de oxidare, regenerînd clorura de paladiu. Clorura cuproasă rezultată din această reacție se regenerează conform reacției (2). Reacțiile (1) și (2) pot avea loc separat sau simultan.

În procesul de oxidare a etilenei într-o singură fază, etilena amestecată cu oxigen și gaze recirculate este introdusă într-un reactor vertical în care se află soluția de catalizator la fierbere. Instalația funcționează sub o ușoară suprapresiune. Căldura de reacție este preluată pe de o parte de apa care se evaporă în timpul reacției, iar pe de altă parte de excesul de apă rece ce se adaugă soluției de catalizator pentru a menține constantă concentrația acestuia.

După oxidare, gazele rezultate din reacție sînt spălate cu un curent de apă care reține acetaldehida formată. Soluția de acetaldehidă este trecută la distilare, iar etilena și oxigenul nereacționat sînt reintroduse în reactor cu ajutorul unei suflante.

În procesul de oxidare a etilenei în două faze, regenerarea catalizatorului epuizat are loc într-un reactor separat. În primul reactor, care funcționează la o presiune ceva mai ridicată decît cea din procesul de oxidare într-o singură fază, cea mai mare parte din etilenă este oxidată cu ajutorul aerului la acetaldehidă care, datorită căldurii de reacție, este vaporizată și trecută într-un separator, de unde este trimisă în instalația de distilare. Soluția de catalizator este pompată în cel de-al doilea reactor unde este regenerată și apoi reciclată.

Din punctul de vedere al investițiilor, instalația de oxidare a etilenei în două faze, pentru o aceeași capacitate de producție, costă cu aproximativ 20% mai mult decît instalația de oxidare într-o singură fază. În ceea ce privește investiția t/an de acetaldehidă, aceasta scade de la 100 ruble pentru o instalație avînd o capacitate de producție de 16 000 t/an la 54 ruble pentru o instalație avînd o capacitate de producție de circa patru ori mai mare. Consumurile specifice de materii prime nu variază practic în funcție de faptul dacă oxidarea decurge într-una sau două faze. Consumul de energie electrică crește de la 190 kWh/t acetaldehidă în procedeul de oxidare cu o singură fază la 336 kWh/t de acetaldehidă la procedeul de oxidare în două faze.

Procedeul de obținere a *L*-lizinei pe cale de biosinteză, aplicat pe scară industrială încă de acum cîțiva ani, nu a reușit să extindă la necesarul real utilizarea acestui aminoacid esențial ca supliment de nutriție în alimentația umană și animală, datorită prețului de cost relativ ridicat. Un alt procedeu de obținere a *L*-lisinei prin extracție din produse naturale nu permite, de asemenea, realizarea unui preț de cost mai redus. Nici procedeele de sinteză folosite pînă acum la nivel industrial nu au dus la rezultate mai bune din acest punct de vedere, unul dintre ele care pornește de la furfurol fiind recent chiar abandonat. În ultimul timp însă a fost pus la punct un nou procedeu pentru obținerea *L*-lisinei prin sinteză folosind ca materie primă caprolactama, care prezintă un interes deosebit din punct de vedere economic, întrucît costul total al materiilor prime prin acest procedeu revine la aproximativ o zecime din prețul de vînzare actual al *L*-lisinei. Cunoscut fiind faptul că într-un proces de sinteză cheltuielile de industrializare sînt mult mai reduse decît într-un proces de biosinteză, se apreciază că noul procedeu de sinteză al *L*-lisinei din caprolactamă va înlocui procedeele folosite în momentul de față și va permite extinderea utilizării acestui aminoacid esențial.

★

În grupa noilor îngrășăminte lichide, polifosfatul de amoniu ocupă un loc din ce în ce mai important datorită nenumăratelor proprietăți pe care le prezintă. Polifosfatul de amoniu este un produs solid, granulat, complet solubil în apă și are un conținut de elemente nutritive de 16% N_2 și 61% P_2O_5. La locul de utilizare, polifosfatul de amoniu se dizolvă în apă, obținîndu-se un îngrășămînt lichid cu 10% N_2 și 34% P_2O_5. Polifosfatul de amoniu se obține prin neutralizarea acidului superfosforic avînd un conținut de 75% P_2O_5 și lichid la temperatura obișnuită cu amoniac gazos la presiuni de sub 20 at și temperaturi de circa 180°C. Masa de reacție este trecută după neutralizare într-un cuptor rotativ în care se răcește și se granulează. Acidul superfosforic folosit este obținut din fosfor elementar, dar se poate folosi și acid fosforic obținut prin procedeul umed, dacă după obținere este concentrat pînă la un conținut de 75% P_2O_5 cu arzător scufundat.

Un alt tip de îngrășămînt mai bogat în azot și comparativ mai sărac în fosfor decît polifosfatul de amoniu este fosfatul de diamoniu, de asemenea larg folosit. Acest îngrășămînt conține 18% N_2 și 46% P_2O_5 și prezintă avantajul unei fabricații relativ foarte simple, în proces continuu. Într-o coloană de reacție în care se introduce pe la partea superioară acidul fosforic fin pulverizat cu ajutorul unor duze, se introduce, pe la partea inferioară în contracurent, amoniac gaz sau lichefiat, care se vaporizează în coloană, rezultînd produsul finit sub forma unei pulberi fine. Căldura de neutralizare dintre acidul fosforic și amoniac este suficientă pentru eliminarea apei rezultate din reacție sub formă de vapori care se degajă pe la partea superioară. Amoniacul, folosit într-un mic exces, este absorbit cu ajutorul unui tub Venturi într-un scruber în care circulă acidul fosforic care este introdus în coloana de reacție, astfel încît este parțial neutralizat înainte de a intra în coloană. Coloana de reacție este — în aceste condiții — reactor, granulator și uscător al produsului finit.

O concentrație necorespunzătoare a acidului fosforic duce însă la realizarea unei concentrații prea ridicate de vapori de apă în coloană, ceea ce poate provoca aglomerarea produsului finit.

O nouă instalaţie pentru fabricarea acidului azotic cu o capacitate de producţie de 55 000 t/an HNO_3 100% a fost pusă recent în funcţiune. Ca materie primă, această instalaţie foloseşte amoniac lichefiat livrat de o altă uzină; amoniacul lichefiat este depozitat în rezervoare sferice avînd o capacitate de 150 t amoniac fiecare. În aceste rezervoare, amoniacul este păstrat la 0°C, la o presiune de 2,8 at. Înainte de a fi amestecat cu aerul, amoniacul este filtrat în fază de vapori prin trecerea lui prin filtre din fibre de sticlă. Aerul folosit pentru oxidare este spălat cu apă şi apoi amestecat cu amoniacul astfel încît în amestec conţinutul în amoniac să fie 11,5% vol. Înainte de amestecare, cele două gaze sînt în prealabil încălzite la o temperatură de pînă la 200°C, cu ajutorul unor schimbătoare de căldură. După amestecare şi înainte de a fi introduse în convertizoare, gazele sînt trecute prin trei filtre montate în serie şi umplute cu circa 3 000 de corpuri ceramice şi apoi prin omogenizatoare care asigură compoziţii constante şi uniforme ale gazelor, care de altfel sînt controlate şi înregistrate continuu.

Oxidarea amoniacului are loc în trei convertizoare care funcţionează în paralel, la presiune medie. Drept catalizator se folosesc site de platină-rodiu. Uzura catalizatorului fiind minimă la temperatura de 850°C, schimbul de căldură între gazele care intră în convertizoare precum şi proporţia de amoniac-aer sînt astfel reglate încît această temperatură să fie menţinută constantă.

Gradul de conversie a amoniacului în convertizoare trece de 96%, iar randamentul global al întregii instalaţii de acid azotic depăşeşte 94%. Consumul specific de aliaj de platină-rodiu pe tona de acid azotic este de 50 mg. Gazele rezultate din convertizoare sînt trecute prin nişte schimbătoare de căldură care preîncălzesc apa necesară centralei termice.

Oxidarea şi absorbţia oxizilor de azot rezultaţi se efectuează în şase turnuri confecţionate din oţel inoxidabil, umplute cu inele şi avînd fiecare o înălţime de 18 m.

★

Dimetilsulfoxidul [$(CH_3)_2SO$] se fabrică industrial în cantităţi din ce în ce mai mari. El are punctul de fierbere 189°C şi dizolvă eterii, esterii, alcoolii, cetonele, hidrocarburile aromatice şi alifatice, derivaţii halogenaţi etc.

Dimetilsulfoxidul este miscibil cu apa, cu etilenglicolul, cu toţi esterii, cetonele şi alcoolii uzual folosiţi; de asemenea, cu benzenul şi cu hidrocarburile clorurate. Soluţiile apoase de dimetilsulfoxid au punctul de congelare de −44°C pentru o concentraţie de 50%. În ceea ce priveşte acţiunea corosivă, dimetilsulfoxidul în stare pură nu atacă metalele. În soluţie apoasă, în prezenţa aerului, dimetilsulfoxidul are o uşoară acţiune corosivă asupra oţelului obişnuit. Prezenţa unor amine însă inhibă această acţiune. Din punctul de vedere al toxicităţii, la manipularea dimetilsulfoxidului nu s-au observat efecte fiziologice sau fenomene de alergie. Studii complete asupra efectelor fiziologice şi toxicologice nu au fost încă efectuate. Temperatura de aprindere fiind 95°C, acest solvent nu este considerat ca uşor inflamabil, fapt pentru care nu trebuie totuşi evitate măsurile de protecţie ce se iau în cazul manipulării solvenţilor.

Datorită acestor proprietăţi, el este folosit ca solvent neinflamabil pentru unele răşini sintetice, plastifianţi şi pentru toţi derivaţii celulozici cu caracter puternic polar. Datorită compatibilităţii sale perfecte cu alţi solvenţi, dimetilsulfoxidul este folosit la prepararea soluţiilor de nitroceluloză neinflamabile şi în industria fibrelor sintetice, unde tinde să înlocuiască dimetilformamida, datorită toxicităţii sale reduse şi preţului de cost mult mai scăzut. În viitor se întrevede folosirea dimetilsulfoxidului în rafinarea petrolului întrucît este un bun solvent pentru hidrocarburile nesaturate şi pentru cele aromatice, în timp ce hidrocarburile parafinice au o solubilitate redusă. De asemenea, dimetilformamida va fi înlocuită cu dimetilsulfoxid în extracţia acetilenei din amestecul de gaze în care aceasta se află.

Dimetilsulfoxidul se obţine prin oxidarea dimetilsulfurii rezultată ca subprodus în industria celulozei. Această oxidare are loc în fază de vapori, cu ajutorul aerului sau al oxigenului în prezenţa oxizilor de azot folosiţi drept catalizatori.

Soluţiile reziduale rezultate de la fabricarea pastei de hîrtie conţin un extract sec de 12−20%, alcătuit dintr-un amestec foarte complex conţinînd în principal lignină, sulfuri şi alcalii libere. Procedeul clasic de valorificare a acestui reziduu constă în concentrarea prin evaporare a soluţiilor mai sus menţionate pînă la un conţinut în substanţe solide de 60% şi apoi în uscarea prin pulverizare într-un cuptor. Produsul astfel obţinut este dizolvat şi alcalinizat şi apoi recirculat în procesul de fabricare a pastei de hîrtie. Dacă însă acestor soluţii reziduale li se adaugă o sulfură sau o hidrosulfură minerală şi se încălzeşte amestecul rezultat cîteva ore la temperaturi variind între 150 şi 250°C, se obţine dimetilsulfura în proporţie de circa 36 kg/t de pastă de hîrtie. În paralel se obţin şi 3,6 kg/t metilmercaptan.

Dimetilsulfura poate fi şi ea folosită ca solvent, deşi este foarte volatilă (p.f. 37°C). Dimetilsulfura dizolvă alcoolii, cetonele, hidrocarburile aromatice şi alifatice, esterii, eterii, răşinile epoxidice, polistirenul, polibutadiena şi polibutilena. Principala utilizare a dimetilsulfurii devine însă folosirea acesteia la prepararea dimetilsulfoxidului.

★

Valorificarea soluţiilor de cloruri rezultate din operaţiile de decapare a metalelor, precum şi a unor saramuri epuizate conţinînd în principal clorura de magneziu, se realizează acum printr-un procedeu nou, care constă în hidroliza acestora cu ajutorul vaporilor de apă sub acţiunea căldurii, cu formarea acidului clorhidric şi a oxidului metalului corespunzător. Procedeul constă în introducerea pe la partea superioară a unui reactor vertical în soluţia de clorură fin pulverizată. La partea inferioară a reactorului sînt introduse arzătoare cu gaze sau combustibili lichizi, care creează în mijlocul reactorului o zonă caldă în care are loc reacţia. Temperatura acestei zone variază după natura clorurii supusă hidrolizei între 500 şi 900°C.

Gazele de ardere, răcite datorită evaporării apei din soluţia de cloruri, se evacuează pe la partea superioară a reactorului, împreună cu vaporii de apă şi cu acidul clorhidric rezultat, la temperaturi de ~ 200°C. Acidul clorhidric rezultat este supus absorbţiei şi utilizat sub formă de soluţie.

Oxidul metalic rezultat în reactor se evacuează pe la partea inferioară a acestuia. Procedeul a fost experimentat la nivel de staţie pilot, pentru hidroliza clorurii de magneziu, obţinîndu-se un oxid de magneziu corespunzător pentru industria materialelor refractare.

★

Cu ajutorul sitelor moleculare s-a reuşit separarea hidrocarburilor parafinice normale din petrol lampant. Pe această cale se separă industrial fracţiuni conţinînd pînă la 95% hidrocarburi parafinice liniare între C_{11} şi C_{22}, care prin clorurare duc la produse larg utilizate ca plastifianţi, ca aditivi la uleiuri sau ca agenţi ignifugi.

Folosirea hidrocarburilor parafinice liniare la fabricarea detergenţilor va cunoaşte în viitor o deosebită dezvoltare, întrucît detergenţii fabricaţi din hidrocarburi liniare pot fi distruşi prin epurarea biologică a apelor reziduale, în timp ce hidrocarburile cu catene laterale rezistă la atacul biologic şi provoacă formarea de spume, nedorite în instalaţiile de epurare.

★

Recent a fost realizat un nou procedeu de oxidare controlată a produselor petroliere, care deschide perspective interesante în obţinerea alcoolilor şi aldehidelor. Noul procedeu constă în injectarea în reactor a unor pulberi foarte fine de particule solide, inerte, care permit un control foarte riguros al reacţiilor de oxidare puternic exotermice.

Dacă în reactorul cilindric vertical în care se introduce amestecul de hidrocarburi şi oxigen se injectează o pulbere foarte fină de alumină, se obţin cu randamente bune, în funcţie de temperatura la care se lucrează, olefine, alcooli, aldehide, epoxizi sau glicoli. Astfel, la temperaturi de ordinul a 400°C se obţin în principal produse oxigenate, în timp ce la temperaturi de peste 550°C se obţin olefine, gradul de conversie a hidrocarburilor variind între 30 şi 70%. Printre produsele care se pot obţine cu randamente bune pornind de la parafine sau de la olefine se numără aldehidele, epoxizii şi glicolii. Pornindu-se, de exemplu de la 2-butenă, la temperatura de 410°C şi la presiunea de o atmosferă, gradul de conversie al hidrocarburii este de 32%, iar dintre produsele obţinute, acetaldehida reprezintă 34%.

P. Gh. Zugrăvescu şi D. Zugrăvescu : **Aplicarea metodei conductometrice pentru determinarea conţinutului total de săruri în extracte de sol**

Prezenţa în sol a sărurilor solubile provoacă modificarea proprietăţilor fizico-chimice în sensul micşorării fertilităţii. Pentru stabilirea măsurilor agrotehnice de îmbunătăţire a acestor soluri trebuie efectuate în prealabil determinări calitative şi cantitative. În acest sens, de foarte mare utilitate este evaluarea rapidă a cantităţii totale de săruri existente în sol la un moment dat. Metoda folosită în prezent este metoda gravimetrică (uscare la 105°C) — o metodă de laborator mai puţin rapidă, dar exactă. Avînd în vedere valabilitatea statistică a analizelor de sol, de multe ori se sacrifică exactitatea necesităţii numărului mare de determinări, admiţînd astfel o eroare cu cîteva procente mai mare. În cazul de faţă, aplicarea metodei conductometrice corespunde acestor scopuri. Determinarea conductivităţii electrice a extractului apos de sol este folosită pentru evaluarea concentraţiei totale de ioni din soluţii. Aparatura folosită este cea obişnuită pentru determinări conductometrice [1,6,7]. După determinarea constantei celulei aparatului se trece la măsurătorile propriuzise. Extractul apos al solului se prepară astfel: se amestecă sol-apă în raport 1:5. Apa folosită este bidistilată şi liberă de CO_2, cu o conductibilitate de $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-6}$.

De menţionat că întotdeauna trebuie să se lucreze cu apă de aceeaşi conductibilitate, pentru a se evita erorile. Amestecul se agită 15 min. Solurile care conţin ghips se agită 30 min şi se lasă cel puţin două ore în repaus, pentru atingerea echilibrului [3]. Se centrifughează o porţiune din amestec timp de 5 min la 6 000 rot/min, pînă la completa decantare. Lichidul limpede obţinut se trece în celula de conductivităţi pentru măsurare. Calculul conductivităţii se face după relaţia $C = k/R$ în care R este rezistenţa şi k — constanta celulei.

Se măsoară temperatura soluţiei şi, cu ajutorul unei tabele de coeficienţi [4], se raportează conductivitatea la 25°C, după relaţia $C_{25°C} = C_t \times f$.

Precizia determinării depinde de varietatea sării prezentate în soluţie. Acest lucru este pus în evidenţă în figura 1. La acelaşi număr de m.e/l conductivitatea variază în funcţie de natura sării. La valori apropiate se grupează, pe de o parte, clorurile de Ca, Mg şi Na şi pe de altă parte $MgSO_4$ şi $NaHCO_3$; Na_2SO_4 ocupă o poziţie intermediară. În sol, aceste săruri se găsesc amestecate în proporţii diferite. La un număr foarte mare de analize, se poate trasa o singură curbă, care să constituie de fapt un etalon pentru alte determinări [4] (fig. 2). Se înţelege că erorile faţă de această curbă vor fi negative în cazul în care predomină clorurile şi pozitive în cazul în care predomină sulfaţii şi bicarbonaţii, şi cresc cu concentraţia (la 100 m.e/l erorile sînt de ~ 5%). Pentru eliminarea erorilor datorite prezenţei NH_4 şi CO_2 se aplică corecţii [2,5], fapt care îngreuiază însă metoda. Se recomandă să se lucreze la temperaturi de ~ 25°C, mai ales în cazul soluţiilor concentrate.

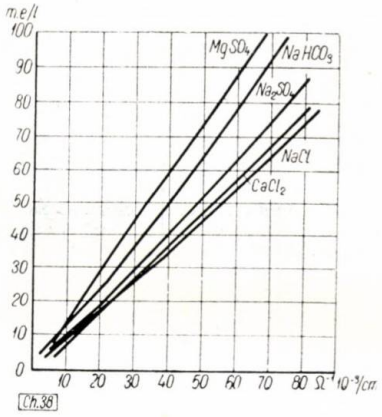


Fig. 1

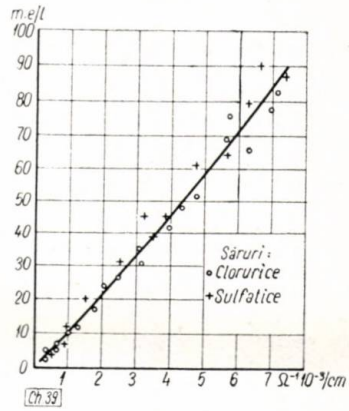


Fig. 2

RECENZII

Progrese în domeniul radiochimiei. *Biblioteca analelor romîno-sovietice (seria tehnică), 1961.*

Biblioteca analelor romîno-sovietice (seria tehnică) prezintă în mod regulat culegeri de materiale de specialitate ale cercetătorilor şi oamenilor de ştiinţă din cele două ţări.

Lucrările publicate sînt fie materiale de sinteză scrise la nivelul ştiinţei şi tehnicii mondiale, fie lucrări cu caracter original, efectuate de cercetătorii, inginerii şi tehnicienii sovietici şi romîni.

« Progrese în domeniul radiochimiei » este una din ultimele culegeri apărute în Biblioteca analelor romîno-sovietice (seria tehnică).

Sintetizînd cunoştinţele cele mai recente în domeniul efectelor izotopice, S. Ionescu publică articolul « Efecte izotopice ». După o succintă prezentare istorică a problemei, autorul analizează efectele izotopice fizice şi chimice. În domeniul efectelor izotopice fizice, sînt studiate deplasările izotopice, efectele izotopice fizice în spectrele moleculare izotopice, orto- şi parahidrogenul, efectele izotopice termodinamice. În ceea ce priveşte efectele izotopice chimice, sînt prezentate atît efectele izotopice cinetice cît şi cele termodinamice.

C. Sabău semnează un studiu cu privire la metodele radiochimice de cercetare. Autorul trece în revistă, ca metode radiochimice de cercetare, analiza radiometrică, titrarea radiometrică, metoda diluţiei izotopice, metoda de analiză prin radioactivare şi metoda de analiză prin transparenţă pentru neutroni.

Nevoia tot mai mare de izotopi radioactivi fără purtător, atît în chimie cît şi în biologie, necesită existenţa unor metode de separare a acestor izotopi. În acest sens este publicat studiul lui N. P. Rudenko « Metoda de separare a izotopilor radioactivi fără purtător ». Autorul analizează metodele de separare din fazele gazoasă, lichidă şi solidă. Printre numeroasele metode de separare în fază lichidă, sînt prezentate: metoda distilării, a extracţiei prin spălare, a precipitării, a adsorbţiei şi a radiocoloizilor, metoda cromatografică, metodele electrolitice şi electrochimice.

În articolul « Metodele radiometrice moderne », V. I. Baranov şi T. V. Malîşeva trec în revistă:

[1] Lucrări practice de chimie fizică, Editura tehnică, Bucureşti, 1958, pag. 337.
[2] Standard Methods for the examination of water and sewage, New-York, 1946, pag. 21.
[3] M. L. Jakson, Soil chemical analysis, London, 1958, pag. 241.
[4] L. A. Richard, Diagnosis and improvment of saline and alkali Soils, Agr. Hand. 60. U.S.D.A., 1954.
[5] P. Watson, Proc. A. S. T. M. 41, 1941, pag. 1296.
[6] P. Watson, Chemicke Listy 33, 1959, nr. 8, pag. 847—849.
[7] P. Watson, Laboratorul uzinei, 1960, nr. 2, pag. 45—46.
[8] P. Watson, J. fiz. himii., 34, 1960, nr. 1, pag. 63—67.

măsurarea surselor slabe de radiații β moi, măsurarea absolută a izotopilor radioactivi care se dezintegrează prin captarea electronului orbital, identificarea substanței în amestecuri complexe.

Problema căilor și a formelor de stabilizare a atomilor radioactivi, care se obțin în urma transformărilor nucleare, este una dintre problemele cele mai importante ale radiochimiei moderne. Cunoașterea acestei probleme permite să se spună un cuvînt hotărîtor la alegerea metodei de concentrare a izotopilor radioactivi și de obținere a acestora fără purtător, precum și la alegerea căilor de sinteză « fierbinte » a combinațiilor care conțin în compoziția lor izotopi radioactivi, prin iradierea unora sau altor substanțe sau a amestecurilor lor cu neutroni în reactorul nuclear, sau a țintelor la ciclotron. În acest domeniu, acad. A. N. Nesmeianov semnează articolul « Căile și formele de stabilizare ale atomilor radioactivi care se obțin în urma transformărilor nucleare ».

Confruntarea regulilor care dirijează procesele elementare primare cu caracteristicile reacțiilor următoare permite să se urmărească rolul ionizării, al excitării, al disocierii și al altor procese primare în reacție chimică radioactivă, clarificînd astfel mecanismul acesteia. În acest sens se remarcă articolul « Mecanismul unor reacții chimice simple care au loc sub acțiunea radiațiilor ionizante », de S. I. Pșejețki și M. T. Dmitriev.

Mai sînt publicate articolele lui V. Novac și F. Dragnea: « Acțiunea radiațiilor nucleare asupra reacțiilor chimice »; T. Braun și I. Maxim « Acțiunea radiațiilor nucleare asupra reacțiilor solid-gaz »; C. Chiotan: « Prepararea izotopilor radioactivi în țara noastră ».

Pentru oamenii de știință care activează în domeniul radiochimiei, noua culegere de articole « Progrese în domeniul radiochimiei » este de un real folos.

Z. Zagórski: **Automatizarea în chimia analitică,** București, Editura tehnică, 1961.

Lucrarea lui Z. Zagórski: « Automatizarea în chimia analitică », este o încercare de sinteză a metodelor moderne de analiză în serie. În cursul celor patru capitole sînt trecute în revistă evoluția și sarcinile chimiei analitice, importanța fotoreleelor și a servomecanismelor. Autorul descrie diverse aparate care lucrează atît în volumetrie cît și în gravimetrie, analizoare de gaze cu unde sonice și ultrasonice, analizoare magnetice și cele bazate pe măsurători termoconductometrice. Cartea conține, de asemenea, descrierea automatizării metodelor optice de analiză, a metodelor fizico-chimice, automatizarea metodelor complexe (spectrografele automate, cuantometrele, higrometrul automat etc.).

Sistematizarea materialului care formează obiectul acestei lucrări se face din punctul de vedere al chimistului analist. În lucrare se ține relativ puțin seama de punctul de vedere al automaticianului sau al electronistului, însă indicațiile referitoare la automatică, electronică și tehnica măsurătorilor sînt suficiente pentru ca analistul să poată colabora cu fizicianul și inginerul electrotehnician.

Analele romîno-sovietice — Chimie — *nr. 2/1961.* Una dintre cele mai tinere ramuri ale chimiei este chimia semiconductoarelor. În legătură cu această problemă, S. Z. Roghinski publică studiul « Chimia semiconductoarelor ». Autorul explică în ce fel mecanismele și noțiunile descoperite la studiul proceselor fizice electronice în semiconductoare pătrund în domeniul chimiei obișnuite. Sînt interesante aplicațiile în domeniul radiațiilor sistemelor condensate. Se analizează perspectivele aplicării în domeniul polimerizării a reacțiilor dintre radicalii liberi și în chimia temperaturilor joase.

D. I. Reabcikov și E. A. Teiceantieva se ocupă de noi metode de separare a elementelor din pămînturile rare. Pe lîngă dezvoltarea unor metode noi, unanim apreciate — ca schimbul ionic, extracția și metodele electrochimice — se perfecționează metodele clasice de cristalizare și de precipitare fracționată. Introducerea unor agenți de complexare în cursul fracționării îmbunătățește considerabil aceste metode și permite folosirea lor pe scară industrială. Sînt analizate o serie de metode de separare complet noi: așa-numita metodă « uscată », bazată pe viteze diferite de deshidratare a clorurilor, metode cu oxisulfonat și altele.

Gh. Furnică și M. Furnică prezintă interesante « date experimentale asupra mecanismului activoprotecției medicamentoase ».

La capitolul « Structura materiei », revista publică studiul « Rezonanța magnetică nucleară și structura materiei ».

A. A. Berlin semnează articolul « Sinteza și caracteristicile polimerilor cu un sistem de legături conjugate ». Autorul se ocupă de polimerii care conțin nuclee aromatice, legate între ele direct sau unite într-un tot prin grupe și atomi, care asigură continuitatea conjugării electronilor π.

Spectroscopia în infraroșu are un cîmp larg de aplicații în domeniul polimerilor, fiind utilizată ca atare în laboratoarele de cercetări și uzinale. Ocupîndu-se de spectroscopia în infraroșu, S. Biller ajunge la următoarele concluzii: spectrul în infraroșu este în primul rînd un spectru molecular; toți compușii organici posedă între domeniul vizibil și $\lambda = 20\,\mu$ un număr mare de benzi de absorbție, unele dintre ele putîndu-se descompune în structuri fine, ceea ce permite o analiză mult mai sigură; metoda spectroscopiei în infraroșu este aplicabilă în cazul cantităților foarte mici de substanțe; studiul în infraroșu se poate efectua cu substanțele în starea lor fizică existentă și, pentru a avea o imagine clară asupra structurii moleculei, spectrul în infraroșu trebuie completat cu analiza cu spectru Raman.

Revista publică, sub semnătura lui S. E. Bresler, studiul « Progrese în sinteza și utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni și electroni ».

Pe lîngă « Cronica vieții științifice », care se referă la Simpozionul internațional de chimie macromoleculară de la Moscova, în paginile revistei găsim un omagiu adus remarcabilului chimist rus N. S. Kurceakov, cu prilejul împlinirii a 100 ani de la nașterea sa.

Analele romîno-sovietice — Chimie — *nr. 3, 1961.* Revista publică traduceri de articole din revistele sovietice de specialitate de nivel științific superior, care tratează probleme teoretice noi, strîns legate de preocupările oamenilor de știință din țara noastră în domeniul chimiei și de sarcinile trasate de congresul al III-lea al P.M.R. în ceea ce privește dezvoltarea industriei chimice.

Semnalăm articolele: « Realizări în domeniul derivaților polimeri ai fosfonitrilului » (I. A. Gribova, U. Ban-Iuan); « Refractometria ca metodă de analiză fizico-chimică a sistemelor organice » (B. V. Ioffe); « Obținerea seleniului și telurului în stare foarte pură » (A. V. Novoselova, A. S. Pașinkin, B. A. Popovkin); « Fabricarea catalizatorilor industriali » (G. K. Boreskov, V. S. Cesalova); « Purificarea apei de substanțe radioactive » (A. S. Smirnov); « Tratarea apei în vederea combaterii coroziunii » (I. E. Apelțin).

Publicația cuprinde, de asemenea, articole ale oamenilor de știință romîni asupra realizărilor obținute în diferitele ramuri ale chimiei, relevînd totodată aportul științei sovietice la efectuarea lucrărilor respective. Acest număr cuprinde două articole deosebit de interesante: « Aportul cercetării științifice în domeniul chimiei la construirea socialismului », semnat de prof. E. Angelescu și « Producerea de substanțe chimice în biosinteză cu ajutorul microorganismelor; fermentații protejate », de I. Vasilescu.

În cadrul rubricii « Figuri de oameni de știință sovietici » apare articolul « Nikolai Dimitrievici Zelinski » (cu prilejul aniversării a 100 de ani de la naștere), semnat de N. I. Șuikin. Revista publică și rubrica « Cronica vieții științifice », care cuprinde un material vast și interesant.

Materialul publicat prezintă interes pentru cercetători științifici, cadre didactice, studenți și specialiști care lucrează în domeniul chimiei.

A. Olač: **Chimie analitică calitativă** *(Qualitative analytische Chemie). Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1960, 644 p.* Lucrarea este ediția germană a studiului publicat la Praga, în anul 1956, în limba cehă. Această ultimă ediție a fost substanțial îmbogățită prin expunerea mai detaliată a unor capitole și prin introducerea unui nou capitol despre metodele fizice în chimia analitică.

După un scurt istoric al chimiei analitice și al analizei chimice cantitative, se trec în revistă cele mai importante probleme teoretice din domeniul analizei calitative, tehnica realizării reacțiilor cu picături, microcristaloscopice etc. În afară de reacțiile clasice grup-clor, sînt descrise o serie de noi reacții de grup.

Aproape jumătate din volumul cărții este consacrat reacțiilor selective. Pentru fiecare element se dau mai multe reacții de acest tip, menționîndu-se și posibili-

tatea determinării directe a prezenței sau absenței elementului respectiv în probă.

Ultimul capitol, consacrat studiului cîtorva metode fizice folosite în chimia analitică, constituie un scurt îndreptar care permite alegerea metodei adecvate, pentru cazul dat.

La sfîrșitul cărții se dă o vastă bibliografie (945 titluri), care cuprinde lucrări apărute pînă în anul 1958.

La elaborarea lucrării autorul a ținut seamă de ultimele realizări teoretice și practice din domeniul chimiei analitice. Cartea poate fi folosită ca un îndreptar prețios de către studenții facultăților de chimie și chimiștii analiști.

B. Keil: **Laboratoriumstechnik der organischen Chemie.** *Akademie-Verlag, Berlin, 1961, 789+XIV p., 60 DM.* Tehnica de laborator a înregistrat în ultimii ani o dezvoltare crescîndă; numărul și varietatea metodelor de lucru și a aparatelor folosite în chimia organică sînt atît de mari, încît s-a impus o sistematizare a acestora. Lucrarea «Laboratoriumstechnik der organischen Chemie» are meritul de a da o privire de ansamblu asupra tehnicii moderne de laborator, care vine în ajutorul cercetătorilor din domeniul chimiei organice, studenților, precum și al tuturor celor interesați din domenii înrudite, sprijinindu-i în rezolvarea cercetărilor lor fundamentale.

Autorii: dr. ing. Bořivoj Keil, dr. ing. Vlastimil Heront, dr. ing. Miroslav Protiva, dr. ing. Miloš Hudlický, dr. ing. Ivan Ernest și dr. ing. Jiří Gut, din Praga, specialiști în diferite domenii ale chimiei organice, au știut să aleagă cele mai bune și cunoscute metode de lucru de laborator, descrieri de aparate etc., din vastul material pe care literatura mondială îl pune la dispoziție. În cele 27 de capitole cuprinse în carte sînt tratate atît metode moderne de lucru ca: metodele cromatografice, inclusiv cromatografia în fază gazoasă, distilarea și rectificarea, extracția și repartiția, separările electrochimice și adsorbția, cum și capitole referitoare la: purificare, cristalizare, salifiere și precipitare, evaporare, uscare etc., apoi sînt tratate operații pur mecanice, ca: măcinare, cernere, amestecare, încălzire, operații efectuate sub vid sau sub presiune înaltă etc. Fiecare capitol conține în final o indicație bibliografică detaliată asupra diferitelor cărți și publicații de specialitate, care vine în ajutorul celor care vor să se documenteze mai în amănunțime.

De asemenea, la sfîrșitul volumului se indică nu numai cele mai importante tratate, manuale și publicații, în special de chimie organică, ci se dau și indicații asupra modului cum trebuie efectuată o documentare justă.

Un merit deosebit îi revine prof. dr. ing. habil Hans Fürst, de la Politehnica din Dresda, care a prelucrat și completat la zi, în limba germană, lucrarea autorilor cehi apărută la Praga în 1954.

De asemenea trebuie menționată prezentarea deosebit de îngrijită a manualului, atît ca fond cît și din punct de vedere grafic, în special execuția celor peste 500 de figuri.

S. S. Kabalkina, Z. V. Troițkaia: **Studiul roentgenografic al parafinei normale $C_{34}H_{70}$ la presiuni pînă la 16 000 kg/cm².** *Jurnal strukturnoi himii, vol. 2, 1961, nr. 1, pag. 27—32.* Studiul roentgenografic al parafinei normale $C_{34}H_{70}$, la temperatura camerei și la presiuni ridicate pînă la 16 000 kg/cm², a pus în evidență o transformare de fază ireversibilă, din forma rombică într-una triclinică. A fost studiată cinetica acestei transformări și a fost obținută pentru energia ei de activare valoarea 16 ± 4 kcal/mol.

Transformări polimorfe asemănătoare au fost constatate de către autori la $n-C_{30}H_{62}$ și $n-C_{32}H_{66}$. Spre deosebire de transformarea polimorfă a $n-C_{34}H_{70}$, în cazul $n-C_{30}H_{63}$ și $n-C_{32}H_{65}$ această transformare este reversibilă.

V. A. Epelbaum, N. G. Sevastianov, B. F. Ormont, M. A. Gubevici: **Despre posibilitatea existenței unei faze centrate de carbură de bor și de oxicarbură de siliciu.** *Jurnal strukturnoi himii, vol. 2, 1961, nr. 1, pag. 65.* Este analizată proveniența posibilă a unor linii care apar în roentgenogramele unor preparate de carbură de bor și care, eventual, s-ar datora existenței unei faze cubice centrate. Ținînd seamă de dimensiunile atomilor și de constantele de rețea, autorii arată că liniile respective parazitare nu pot proveni nici de la carbura de bor și nici de la o presupusă oxicarbură de siliciu, așa cum au presupus alți cercetători. După părerea autorilor, liniile parazitare respective provin de la wolframul aflat sub formă de sîrmă în instalația Roentgen folosită.

G. B. Bokii, B. K. Vulf, N. L. Smirnova: **Structurile cristaline ale combinațiilor metalice ternare.** *Jurnal strukturnoi himii, vol. 2, 1961, nr. 1, pag. 74—111.* Lucrarea cuprinde prima sistematizare a combinațiilor metalice ternare, avînd drept criteriu structura cristalină și ținînd seamă de asemănarea structurală și chimică a combinațiilor respective. Pentru ușurarea sistematizării, tipurile structurale apropiate sînt considerate împreună ca derivînd de la cîteva structuri simple.

Datele cuprinse în lucrare pot fi folosite la elaborarea în continuare a teoriei structurii fazelor metalice cu mai multe componente și ca material documentar pentru cristalografie, cristalochimie și studiul metalelor.

Lucrarea cuprinde un vast material bibliografic (239 indicații), fiind discutată structura cu caracteristici cristalografice a 368 de combinații.

P. P. Pugacevici, V. B. Lazarev: **Studiul experimental al tensiunii superficiale a soluțiilor metalice. III. Fenomene superficiale în soluții metalice ternare** Hg-Cd-K **și** Hg-Cd-Cs **la 22°C.** *Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, 1961, nr. 3, pag. 530—534.* În vederea verificării teoriei moleculare a fenomenelor superficiale, elaborată de Semencenko, autorii au studiat variația tensiunii superficiale în sistemele ternare metalice lichide Hg-Cd-K și Hg-Cd-Cs, la care cadmiul este superficial inactiv în raport cu mercurul, iar potasiul și cesiul sînt superficial active în raport cu mercurul. Studiile au fost efectuate într-un interval larg de concentrații, la 22°C, prin metoda presiunii maxime, folosind aparatul combinat a lui P. P. Pugacevici și lucrînd în vid.

Rezultatele obținute confirmă aplicabilitatea teoriei moleculare a lui Semencenko la sisteme metalice ternare.

A. D. Stepuňovici, R. V. Kosîreva, V. I. Petrosian: **Cinetica și mecanismul descompunerii hidrocarburilor. I. Mecanismul cracării termice a propanului.** *Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, 1961, nr. 3, pag. 600—604.* A fost studiată compoziția produșilor de cracare termică a propanului în funcție de gradul de descompunere, presiune și temperatură, folosind în acest scop metoda de analiză cromatografică. Compoziția produșilor de cracare termică a fost determinată la 590 și 620°C, la presiuni de 20—180 mm col. Hg și la grade de descompunere de 10—17%. S-a constatat că produșii de cracare exercită o acțiune de frînare asupra procesului de descompunere.

Cu creșterea gradului de descompunere și a presiunii, la cracarea propanului se intensifică reacția de demetanizare, legată de izomerizarea radicalilor izopropilici în radicali propilici.

A. N. Țeitlin, A. Ia. Krainiaia: **Denitrarea nitrozei cu abur în coloane cu umplutură.** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 4, pag. 830—835.* A fost studiată viteza de desorbție a oxizilor de azot și de absorbție a vaporilor de apă la denitrarea nitrozei cu abur în coloane cu umplutură. S-a constatat că viteza de denitrare este mare, astfel încît dimensiunile denitratoarelor pot fi mici. Pentru denitrarea acizilor de azot echivalenți unei tone de HNO_3/h este necesar un volum de umplutură (inele ceramice de 25×25 mm) de $\sim 1{,}5$ m³.

Consumul optim de abur este de 0,18—0,185 kg/kg, temperatura acidului denitrat atinge 155—160°C, iar conținutul de H_2SO_4 este de 68,5—72,0%.

B. N. Laskorin, P. G. Ioanisiani, N. L. Alekseeva, G. N. Nikulskein, K. F. Perelighina: **Rășini schimbătoare de anioni pe bază de copolimeri ai stirenului cu divinilbenzenul.** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 4, pag. 881—889.* A fost studiată sinteza unor noi tipuri de rășini schimbătoare de anioni prin aminarea copolimerilor clormetilați ai stirenului cu divinilbenzenul cu baze heterociclice (piridină, α-picolină, chinolină și α, α′-dipiridil). S-a stabilit capacitatea mare de schimb față de uraniu a anioniților puternic bazici,

care conţin un atom cuaternar de azot în gruparea piridiniu.

Anioniţii obţinuţi posedă o rezistenţă mecanică ridicată, ceea ce este important la extracţia prin sorbţie a metalelor din nămolurile minereurilor lor.

N. A. Kasianova, E. P. Nesînov: **Obţinerea toluenului pentru scintilatoarele lichide.** *Jurnal prikladnoi himii, vol.* **34,** *1961, nr. 4, pag. 950—951.* Prin tratarea toluenului p.a. cu acid sulfuric, urmată de adsorbţia produşilor reacţiei pe oxid de aluminiu, pentru cromatografie sau silicagel şi rectificare este obţinut cu randament satisfăcător (56%) un toluen potrivit pentru scintilatoarele lichide. Prin metoda de mai sus pot fi purificaţi şi derivaţii omologi ai benzenului.

V. S. Podoprigova: **Eficacitatea ierbicidelor în culturile de porumb.** *Zaşcita rastenii ob vreditelei i boleznei, 1961, nr. 5, pag. 24—25.* Sînt prezentate rezultatele experienţelor comparative efectuate în cursul anului 1960 cu noile preparate, simazin, atrazin, faţă de plivitul manual. Eficacitatea acestor preparate este ridicată, asigurînd îndepărtarea buruienilor din culturile de porumb pe întreaga perioadă de vegetaţie. Utilizarea acestor preparate prezintă şi importante avantaje economice, ducînd la creşterea recoltei şi la micşorarea costului producţiei prin eliberarea unui număr mare de forţe de muncă.

V. E. Kovalev, A. S. Semenova: **O metodă simplificată de dozare a substanţei active în preparatele tehnice pe bază de esteri ai 2,4-D şi 2,4,5-T.** *Zaşcita rastenii ob vreditelei i boleznei, 1961, nr. 5, pag. 32—33.* Laboratorul de ierbicide şi arboricide al Institutului de cercetări pentru economia forestieră din Leningrad a pus la punct o metodă simplificată de dozare a substanţei active în preparatele de esteri ai 2,4-D şi 2,4,5-T, metodă bazată pe determinarea conţinutului de acizi legaţi în funcţie de consumul de alcalii pentru saponificarea esterului.

Se prezintă modul de lucru şi formula de calcul al rezultatelor, arătîndu-se că metoda prezintă o precizie satisfăcătoare.

E. N. Burkaţkaia: **Igiena muncii la pulverizarea şi stropirea plantelor cu preparate pesticide.** *Zaşcita rastenii ob vreditelei i boleznei, 1961, nr. 5, pag. 36—37.* Pe scurt sînt arătate metodele de lucru cele mai adecvate pentru asigurarea igienei şi securităţii muncii la aplicarea pulberilor şi soluţiilor de pesticide. Astfel se indică perioadele optime de tratare, utilajul necesar pregătirii soluţiilor de aplicare, echipamentul individual de protecţie, sistemele de semnalizare a terenurilor tratate, regulamentele igienico-sanitare privind manipularea preparatelor pesticide, precum şi măsurile profilactice indicate.

A. L. Liberman: **Cercetări în domeniul chimiei hidrocarburilor şi transformărilor lor catalitice.** *Uspehi himii,* **30,** *1961, nr. 5, pag. 563—592.* In lucrare este prezentată starea actuală a unor probleme de chimie a hidrocarburilor şi transformările lor catalitice, în lumina cercetărilor efectuate de B. A. Rezenski şi şcoala sa.

Sînt discutate reacţiile de hidrogenoliză catalitică a hidrocarburilor ciclice, transformările catalitice ale ciclohexanilor şi ciclanilor cu 7—10 atomi de carbon pe catalizatori de platin şi aluminosilical, reacţiile de dehidrociclizare a hidrocarburilor C_5—C_6, reacţiile de hidrogenare catalitică a hidrocarburilor nesaturate şi de reducere a hidrocarburilor aromatice şi olefinice cu hidrogen, dehidrogenarea parafinelor la olefine.

Se prezintă, de asemenea, o serie de reacţii de polimerizare catalitică, reacţii la presiuni ridicate, reacţii de sinteză a hidrocarburilor, precum şi un studiu asupra compoziţiei benzinelor.

T. M. Frunze, V. V. Kureşev, L. V. Kozlov: **Realizări în domeniul policondensării interfaciale.** *Uspehi himii,* **30,** *1961, nr. 5, pag. 593—625.* Autorii fac o prezentare monografică a datelor din literatură asupra policondensării interfaciale. Sînt discutate mecanismul, cinetica şi regulile de bază ale acestui proces (influenţa temperaturii, duratei de reacţie, excesului de reactant, adaosurilor monofuncţionale, concentraţiei reactanţilor, emulgatorilor, tipului de solvent etc.).

Metodele de realizare şi aparatura pentru policondensarea interfacială, precum şi o enumerare a compuşilor macromoleculari rezultaţi din acest proces (poliamide, polimeri tip *A—B*, polisulfamide, poliuretani, poliuree, poliesteri, poliamide mixte, poliesteri micşti, poliamidoesteri şi uretani micşti, polimeri coordinativi) sînt prezentate cu menţionarea sumară a caracteristicilor lor.

F. M. Loskutov, I. V. Orlovţev: **Prăjirea aglomerantă a concentratelor plumboase la uzinele din străinătate.** *Ţvetnîie metalli, 1961, nr. 5, pag. 85—95.* Se prezintă date referitoare la instalaţiile de prăjire aglomerantă (p.a.) din străinătate:

— compoziţia concentratelor plumboase (24 de concentrate), dintre care 21 sînt bogate (50—80% Pb);

— modul de pregătire a materialelor necesare prăjirii aglomerante (fondanţi, aglomerat-retur, zgură): granulaţia 6—25 mm; umiditate 5—6,5%; prăjirea preliminară se utilizează foarte rar;

— aparatura folosită la concasare şi măcinare la fiecare stadiu (2—3 stadii), folosindu-se mai des morile cu valţuri;

— pregătirea şarjei de prăjire aglomerantă pentru a avea un conţinut de 40—45% Pb, cu tendinţa de a se urca la 50% Pb prin diluare cu alte materiale, ca: zgure bogate, turte, pirite prăjite; şarja este amestecată în două, trei etape şi în cele mai multe cazuri se supune peletizării într-o etapă sau mai multe etape;

— conţinutul în sulf al şarjei variază între 7,5 şi 12% şi rareori între 4 şi 6,5%. Efectuarea prăjirii aglomerante într-un stadiu sau două se face în funcţie de coeficientul K (raportul dintre sulful total care trebuie eliminat şi sulful care se poate elimina într-un singur stadiu), dacă $K \simeq 2$ se face în două stadii, iar $K > 2$ se face într-un stadiu;

— materialele prăfoase se prăjesc aglomerant într-un stadiu, cu folosirea aglomeratului-retur, care omogenizează şarja şi permite folosirea prafului ca turbureală în şarja de prăjire. Prăjirea aglomerantă într-un stadiu are dezavantajul că necesită măcinarea unei mari cantităţi de aglomerat-retur;

— aparatura folosită la prăjirea aglomerantă este D. L. bandă şi în ultimul timp tipul perfecţionat de $1 \times 6{,}7$ sau $3 \times 19{,}5$ m (29,7), cu suprafeţe de 6—15 sau 58—95 m², avînd suflarea aerului de jos în sus prin strat.

Pentru folosirea gazelor cu SO_2 se face recircularea sau culegerea selecţionată a lor, ajungîndu-se la gaze cu 4,5—8% SO_2. Productivitatea maşinilor de aglomerare este de 13—15 t/m².24 h pentru prăjirea aglomerantă într-un stadiu cu absorbţia aerului, 16—18 t/m².24 h pentru suflarea aerului sau 20—30 t/m².24 h pentru fiecare stadiu cînd prăjirea aglomerantă se efectuează în două stadii; productivitatea în sulf ars variază între 0,8 şi 1,3 t/m².24 h.

Se consumă 0,4—2,6 m² aer/s.m², iar durata prăjirii aglomerante este de 8—22 min. Sulful rezidual variază între 1 şi 2,5% S la aglomerat cu 40—45% Pb. Răcirea aglomeratului se face în genere cu apă sau aer. Granulaţia aglomeratului este de circa 13—125 mm.

B. K. Preobrajenskii, L. N. Moskvin: **Separarea elementelor cu schimbătorul de ioni — elementele din grupa a V-a analitică (a arsenului).** *Radiohimia, 1961, nr. 5, pag. 309—315.* Studiul separării din amestec a elementelor făcînd parte din grupa a V-a analitică s-a făcut cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni de tip bază tare, AB-17 sau Dowex-1. A fost elaborată metoda de separare a acestor elemente (As, Se, Ge, Te, Sb, Sn, Mo, Re, Au), putînd fi aplicată atît pentru separarea izotopilor radioactivi ai elementelor menţionate din amestecuri complexe, cît şi pentru scopuri analitice obişnuite.

V. A. Serpatî: **Problemele radiochimiei soluţiilor apoase.** *Uspehi himii,* **30,** *1961, nr. 5, pag. 645—678.* Autorul face o expunere asupra căilor principale de dezvoltare a radiochimiei soluţiilor apoase, analizînd teoriile moderne asupra mecanismului transformărilor radiolitice. Sînt citate o serie de efecte interesante ale reacţiilor radiochimice. De asemenea, sînt arătate particularităţile concepţiei asupra produşilor radicalici intermediari ai radiolizei apei (participarea radicalilor OH şi HO_2 şi a atomilor H în reacţiile radiolitice), precum şi asupra căilor posibile de repartiţie a energiei absorbite de soluţie.

Se discută concepţia lui M. A. Proskurnin asupra reacţiilor radiochimice conjugate. În încheiere se semnalează participarea la reacţiile radiolitice a două tipuri de molecule excitate de apă.

DOCUMENTARE

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Anorganică

Sinteza alanaților

Primul alanat, $LiAlH_4$, a fost descoperit în anul 1946 și obținut după reacția:

$$4LiH + AlCl_3 \longrightarrow LiAlH_4 + 3LiCl,$$

prin măcinarea ingredienților, în absența aerului, în eter etilic. Această metodă se practică actualmente și industrial, cu toate că rentabilitatea suferă prin faptul că trei sferturi din litiul introdus în reacție se transformă în clorură, și nu în alanat. Prin reacția de descompunere dublă a alanatului de litiu cu sărurile metalelor, se pot obține alanatele celorlalte metale:

$$2LiAlH_4 + MgBr_2 \longrightarrow Mg(AlH_4)_2 + 2LiBr.$$

Nu s-a reușit pînă în prezent obținerea alanaților celorlalte metale după metoda de obținere a alanatului de litiu.

Sinteza directă a alanatului de sodiu a reușit însă direct din elemente, după ecuația:

$$NaH + Al + 1\ 1/2H_2 \longrightarrow NaAlH_4.$$

Se prepară din sodiu și hidrogen hidrură de sodiu, care se transformă apoi în tetrahidrofuran, în prezența aluminiului, și în prezența hidrogenului în alanat de sodiu. Din soluția obținută, $NaAlH_4$ se precipită cu un adaos de eter etilic. Se lucrează în absența aerului.

În mod similar a fost obținut și alanatul de litiu. Alanatul de calciu a fost obținut chiar într-o singură fază, conform reacției:

$$Ca + 2H_2 + Al \longrightarrow Ca(AlH_4)_2.$$

A fost sintetizat, de asemenea, și alanatul de potasiu, care pînă în prezent era necunoscut.

Este important ca aluminiul să fie cît mai fin dispersat și suprafața metalului să fie liberă de oxizi.

Alchil-alanații pot fi sintetizați, de asemenea, după metoda descrisă dacă sînt prezente hidrocarburi olefinice în amestecul de reacție. Sinteza poate fi executată într-o singură fază sau în două faze:

$$Na + Al + 2H_2 + 2C_4H_8 \longrightarrow Na[AlH_2(C_4H_9)_2]$$

sau

$$LiH + Al + 1\ 1/2H_2 + C_2H_4 \longrightarrow Li[C_2H_5AlH_3].$$

Metoda nouă prezintă — față de cea veche — mai multe avantaje, ca de exemplu: se întrebuințează numai un mol de hidrură de metal și un echivalent al metalului care formează alanatul, în loc de patru moli de hidrură; hidrura de litiu, costisitoare, poate fi înlocuită cu o sare mai ieftină; în loc de clorură de aluminiu anhidră, scumpă și greu de înmagazinat, se întrebuințează aluminiu metalic ieftin etc.

Alanații au o însemnătate mare în chimia organică, fiind folosiți ca agenți de reducere, și în chimia anorganică, pentru hidrogenare.

Boranații și diboranul pot fi obținuți din alanat de sodiu, după cum urmează:

$$NaAlH_4 + BCl_3 \longrightarrow NaBH_4 + AlCl_3$$

$$3NaAlH_4 + 4BCl_3 \longrightarrow 3NaCl + 3AlCl_3 + 2B_2H_6.$$

Se poate obține silan cu ajutorul alanatului de litiu din tetraclorură de siliciu:

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3.$$

Prin electroliza alanatului de sodiu se obține hidrură de aluminiu:

$$NaAlH_4 \rightarrow Na^+ + H^- + AlH_3.$$

Din alanați se poate obține hidrogen prin acțiunea apei:

$$NaAlH_4 + 4H_2O \longrightarrow NaAl(OH)_4 + 4H_2O.$$

$NaAlH_4$ conține 15% hidrogen, după greutate.

Dizolvanții organici pot fi obținuți în stare complet uscată cu ajutorul alanaților. Formarea peroxizilor în tetrahidrofuran este complet împiedicată în prezența alanaților.

01—1—01

Un nou izotop al carbonului

A fost descoperit un nou izotop al carbonului cu greutatea atomică 16. Acesta a fost obținut prin bombardarea carbonului 14 cu tritoni (ioni de tritiu) de 5 MeV. În cursul acestui bombardament, în unele cazuri tritonul s-a scindat în momentul ciocnirii cu atomul ^{14}C, în doi neutroni și un proton. Prin captarea celor doi neutroni, ^{14}C s-a transformat în ^{16}C. Prin măsurarea exactă cu ajutorul spectrografului magnetic, s-a găsit că ^{16}C are o greutate atomică de 16,014702. ^{16}C se dezintegrează prin emitere de raze β, avînd o perioadă de înjumătățire de 0,74 s. Dintre cei cinci izotopi ai carbonului, ^{12}C și ^{13}C sînt inactivi, iar ^{14}C, ^{15}C, și ^{16}C sînt radioactivi.

01—1—02

Obținerea acidului carbonic nedisociat

Acidul carbonic, H_2CO_3, nedisociat a fost obținut prin acidularea unei suspensii de bicarbonat de sodiu cu acid clorhidric gazos, dizolvat în eter etilic. Reacția are loc la $-30°C$; nu se degajă bioxid de carbon. Din soluția decantată se precipită, la $-78°C$, acidul carbonic sub formă de cristale albe. Cristalele se descompun la $-10°C$, prin degajare de CO_2 și prin formare de apă și eter. Prezența eterului etilic în cristale dovedește că compusul este un eterat al acidului carbonic.

01—1—03

Zinc monovalent

Recent a fost dovedită existența zincului monovalent. În acest scop s-a încălzit o halogenură de zinc bivalent într-un tub de sticlă, la temperatura de 300°C, la o presiune parțială de 0,05 mm Hg. Vaporii au fost condensați prin răcirea unei părți a tubului. Analiza a arătat că halogenura a distilat neschimbată. Dacă însă între partea încălzită și partea răcită a fost introdus zinc metalic, s-a putut observa că zincul a sublimat împreună cu halogenura. Sublimatul obținut a fost identificat prin analiză ca fiind $(ZnCl)_x$. Pe baza considerațiilor teoretice, se propune formula $(ZnCl)_2$ pentru noul compus. Reacția este mai puțin completă în cazul folosirii bromurii și a iodurii de zinc.

01—1—04

Obținerea beriliului prin electroliză continuă

Prin electroliza unui amestec eutectic din $BeCl_2$ și NaCl la 300—500°C, într-un vas confecționat din oțel anticorosiv, se poate obține beriliu în mers continuu. Se lucrează cu un anod din grafit și cu un catod din mercur, într-o atmosferă de argon. Beriliul metalic rezultă din amalgamul care se formează la catod, prin distilare în vid.

01—1—05

Organică

Butil-litiu în stare solidă

Prin dispersare într-o ceară de parafină s-a obținut *n*-butil-litiu în stare solidă, care nu este pirofor și este ușor de întrebuințat și de manipulat drept catalizator la obținerea poliizoprenului și a polibutadienei sau pentru alte sinteze.

01—2—01

Antidetonant pentru benzină

Se recomandă folosirea ca antidetonant pentru benzină a unui amestec format din tetrametil-plumb, tetraetil-plumb, trimetil-etil-plumb, dimetil-dietil-plumb și trietil-metil-plumb. Acest amestec, denumit Tetramix, are proprietăți mai avantajoase decît tetraetil-plumbul folosit în mod obișnuit.

01—2—02

O nouă sinteză a acizilor organici bivalenți

Butadiena se dimerizează cu ajutorul unei suspensii de sodiu metalic. Se formează derivatul disodic al octa-2,6-dienei-1,8, $NaCH_2—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2Na$, care, prin carbonatare cu CO_2 și hidrogenare, se transformă într-un amestec de acizi dicarboxilici. Concomitent se formează acid 2-etil-suberic, acid sebacic și acid 2,5-dietil-adipic, în proporție de 5 : 3,5 : 1, cu un randament de 90% acizi, calculat în raport cu butadiena. Numai acidul sebacic poate fi ușor separat din amestec.

În mod similar se poate obține din stiren, respectiv α-metil-stiren, acidul 2,5-difenil-adipic și acidul 2,5-dimetil-2,5-difenil-adipic.

01—2—03

Obținerea organo-silanilor din silice și silicați

Silanii, care servesc drept materie primă pentru siliconi, au fost obținuți, după o nouă metodă, direct din compușii anorganici ai siliciului.

După o variantă a procedeului, o halogenură de alchil-aluminiu, de exemplu $(CH_3)_3Al_2Cl_3$, trece sub agitare peste un silicat, de exemplu bentonită, într-un reactor încălzit. Reacția are loc la 275°C, rezultînd tetrametil-silan, cu un randament de 74%. Prin încălzirea unei suspensii de silice într-un complex de dihalogenură alchil-aluminiu se obțin, de asemenea, tetrametil- și tetraetil-silan, cu randamente de peste 70%. Este de remarcat că tetraalchil-silanii sînt singurele produse de reacție, chiar în prezența unui exces de silice. Prin reacția tetraalchil-silanului cu tetraclorura de siliciu se formează alchil-clorsilani, care se transformă prin hidroliză în siliconi. Alchil-clorsilanii pot fi obținuți direct, într-un vas de reacție ermetic închis, din cloruri de alchil-aluminiu și cel de silice uscat sau silicați. Materiile prime silicoase cele mai reactive sînt argilele bauxitice extrase cu un acid, gelul de silice și diatomita. Nisipul nu reacționează.

01—2—04

Nouă metodă industrială de obținere a izoprenului

Se cunosc actualmente 26 de posibilități de sinteză a izoprenului. Prin examinarea și analiza tehnico-economică a metodelor existente, au fost alese pentru experimentare cinci sinteze, și anume: metiletilcetona — formaldehidă, acetona — acetilenă, izobutilena — formaldehidă, dehidrogenarea izopentanului sau a izoamilenelor și, în fine, piroliza dimerului propilenei. Cea din urmă metodă a fost cea mai rentabilă. După această metodă, propilena se dimerizează la 2-metil-1-penten, care se izomerizează mai departe în 2-metil-2-penten. Acest izomer se transformă apoi în izopren prin cracare termică. Avantajele metodei constau în faptul că propilena este un produs secundar, care se obține în cantitate foarte mare în rafinării, la un preț de cost foarte redus, precum și în faptul că manopera nu este mai mare decît în cazul celorlalte procedee de sinteză a izoprenului.

Prin folosirea acidului bromhidric în sistemul de catalizatori, la cracarea termică, a fost împiedicată formarea produselor secundare greu separabile din amestec și a fost posibilă obținerea unor randamente superioare, la o temperatură mai redusă.

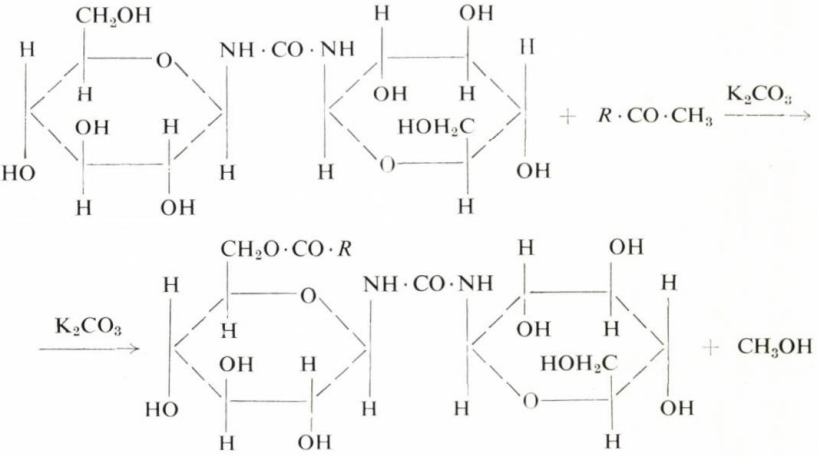
01—2—05

Detergenți din diglicosil-uree

Diglicosil-ureea (1,3-bis-*D*-glucopiranisil-uree) a fost obținută după o sinteză îmbunătățită cu un randament de 60—66%, din *D*-glucoză, uree, acid acetic și acid boric, care servește drept catalizator. Reacția are loc la 85—95°C, la presiune redusă, sub agitare, timp de 3—4 ore. Apa de reacție se elimină în timpul reacției, prin distilare. În mod similar s-au putut obține și alte produse de condensare ale hexozelor, ca de exemplu 1,3-digalactosil și 1,3-dimanosil-uree.

Diglicosil-ureea a fost monoesterificată cu diferiți acizi grași, de exemplu cu acidul palmitic, stearic etc. S-a întrebuințat metoda de reesterificare a esterului metilic al acidului gras cu diglicosil-uree, în soluție de dimetil-sulfoxid, la 90—95°C, în prezența carbonatului de potasiu anhidru. Metanolul format în reacție a fost eliminat continuu prin distilare.

Reacția are loc conform schemei:



Evaluarea puterii de spălare a esterilor condiționați a arătat că aceștia sînt detergenți neionici, de bună calitate. S-a observat că acești detergenți — ca și esterii zaharozei — pot fi condiționați cu succes cu uree, fără nici un alt adaos.

01—2—06

Obținerea acizilor benzol-carboxilici din cărbune bituminos

Prin oxidarea cărbunelui bituminos, în prezența carbonatului de sodiu, cu oxigen, la temperatura de 270°C și la presiuni de 7 at timp de 2 ore, s-au obținut 60,8% acizi aromatici, 3,8% acizi insolubili, 0,2% acid oxalic și 3,1% reziduu organic.

Repartiția acizilor aromatici a fost următoarea:

7,1% acizi benzol-dicarboxilici (cu 5,9% acid ftalic), 16,2% acizi benzol-tricarboxilici (hemimelitic, trimelitic, trimesinic), 17,3% acizi benzol-tetracarboxilici (melofanic și piromelitic) și 1,9% benzol-pentacarboxilic (melitic).

01—2—07

Folosirea siliconilor în practică

Cablurile şi sîrmele electrice izolate cu cauciuc siliconic rezistă pînă la 200°C, au o durată lungă de folosire şi rezistă la intemperii, umiditate şi oxigen. Avînd în vedere că cauciucul siliconic expus focului formează un strat izolant de oxid de siliciu, conductele electrice funcţionează de multe ori chiar în cazul unui incendiu. Experienţa dobîndită în ultimii cinci ani cu conductele electrice, izolate cu cauciuc siliconic şi folosite în construcţia vapoarelor, a arătat că acest material este superior celorlalte materiale izolante. Motoarele electrice mult solicitate, care trebuie să funcţioneze la temperaturi ridicate, de exemplu în industria metalurgică, au o durată de funcţionare care depăşeşte de cîteva ori durata motoarelor izolate cu alte materiale izolante. Prin întrebuinţarea siliconilor în construcţia transformatoarelor, acestea devin mai uşoare şi rezistă la foc şi la explozii. Din cauza proprietăţilor hidrofobe ale siliconilor, aceste transformatoare pot fi amplasate subteran. Prin stropirea exteriorului avioanelor cu un ulei siliconic, care constă în cea mai mare parte din fenil-metil-silicon, acestea sînt apărate contra formării depozitelor de gheaţă la −60°C. Pentru frînarea hidraulică a roţilor avioanelor se întrebuinţează, de asemenea, un ulei siliconic avînd o compresibilitate foarte mare şi o viscozitate puţin variabilă cu schimbarea temperaturii.

Lubrifianţii siliconici sînt utilizaţi între −70 şi +230°C.

Siliconii sînt folosiţi actualmente şi în construcţii de clădiri, pentru hidrofugarea fundaţiilor şi faţadelor.

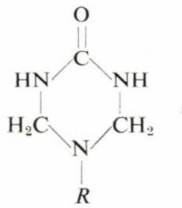
În laborator pot fi folosiţi pentru băi de ulei, care funcţionează la temperaturi înalte.

01—4—01

Noi agenţi de finisare pentru industria textilă

Au fost sintetizaţi trei compuşi triazonici noi, şi anume: *n*-octil-, *n*-dodecil- şi *n*-octadecil-triazona. Derivaţii dimetilolici ai acestora au fost încercaţi ca agenţi de finisare pentru ţesături de bumbac.

Triazonii obţinuţi au următoarea formulă structurală:



unde *R* înseamnă grupa alchilică.

Produsele au fost sintetizate dintr-o moleculă de uree, două molecule de formaldehidă şi o moleculă de alchilamină, după metoda cunoscută. Produsele dimetilolice obţinute nu au avut nici un efect de neşifonabilizare prin tratare cu formaldehida, însă dimetilol-octadecil-triazona poate fi folosită pentru avivarea ţesăturilor tratate cu dimetilol-etilen-uree, obţinîndu-se produse cu tuşeu moale. Efectul nu este însă mai bun decît cel obţinut cu ajutorul polietilenei.

01—4—02

Un nou copolimer

Copolimerul format din etilenă şi acrilat de etil, denumit Zetafin, este foarte moale şi flexibil, asemănător răşinilor vinilice flexibile. Spre deosebire de acestea însă, Zetafinul nu suferă nici o degradare termică în cursul procesului de fabricaţie. Noul produs poate fi prelucrat cu ajutorul maşinilor uzuale pentru alte materiale plastice.

01—4—03

Răşini sintetice

Acizii dicarboxilici alchilsubstituiţi ai naftalinei, fenantrenului şi antracenului pot fi folosiţi la obţinerea răşinilor alchidice, poliamidice, epoxilice şi a poliesterilor nesaturaţi, rezultînd produse solubile în dizolvanţi organici.

Aceste soluţii au viscozităţi reduse şi filmele obţinute din ele au proprietăţi mecanice şi chimice foarte avantajoase.

01—4—04

Răşini polivinilice termorigide

Cloracetatul de polivinil, care conţine 1—2 atomi de clor într-o moleculă de monomer, sau esterii halogenaţi ai altor acizi alifatici monobazici, cu catene mai lungi, reacţionează cu compuşi care formează cu formaldehida răşinii termorigide. De exemplu, prin reacţia fenoxidului de sodiu cu cloracetat de polivinil, se formează fenoxiacetat de polivinil. Produsul de reacţie a acestuia cu formaldehida devine termorigid prin condensare în prezenţa unui catalizator slab acid. Produse similare pot fi obţinute folosind, în loc de fenol, crezoli, polihidroxibenzen şi aminoplaste.

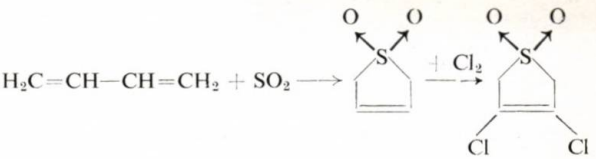
Prin reacţia cloracetatului de polivinil cu amoniac se formează glicolat de polivinil, care poate fi transformat în răşini termorigide prin tratare cu formaldehidă sau cu acizi dicarboxilici.

01—4—05

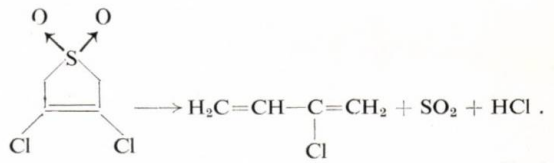
O nouă metodă de obţinere a cloroprenului

Cloroprenul se obţine în mod obişnuit din vinilacetilenă, prin adiţia acidului clorhidric.

Noua metodă foloseşte ca materie primă butadiena, care se transformă cu ajutorul bioxidului de sulf în sulfonul respectiv; acesta formează, prin clorurare, sulfonul 3,4-diclorurat:



Diclor-butadien-sulfonul se scindează termic în prezenţa unui catalizator ($ZnCl_2$ sau Al_2O_3) la 450—650°C sau cu ajutorul unei soluţii apoase de carbonat de sodiu şi de trietanolamină:



01—4—06

Antioxidanţi pentru polipropilenă

Oxamida şi derivaţii oxamidei inhibă oxidarea polipropilenei catalizată de cupru, care nu poate fi inhibată în mod eficace de alţi antioxidanţi (fenil-β-naftilamina, 5-*n*-pentadecilresorcina etc.) sau de agenţii de chelatare.

Oxamida şi derivaţii ei sînt compuşi incolori, stabili la temperaturi ridicate, nu reacţionează cu alţi antioxidanţi sau pigmenţi şi nu influenţează în mod nefavorabil proprietăţile dielectrice ale polipropilenei.

01—4—07

O nouă metodă de obţinere a nylonului-7

Un nylon-7, avînd o greutate moleculară mare (15 000—30 000), a fost obţinut prin policondensarea esterilor acidului 7-amino-heptanoic. Acidul 7-amino-heptanoic se obţine din ε-caprolactamă. Întîi se formează, cu ajutorul acidului clorhidric şi al clorurii de zinc, acid 6-clor-hexanoic, care se esterifică cu un alcool, şi apoi reacţionează cu cianura de sodiu, rezultînd esterul acidului 6-cian-heptanoic, prin a cărui reducere în prezenţa unui catalizator de nichel se formează esterul acidului 7-amino-heptanoic, care serveşte ca monomer.

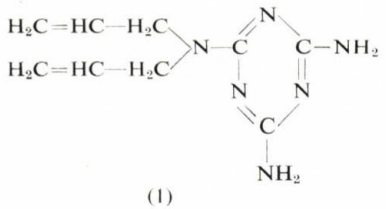
Au fost obţinuţi următorii esteri: metilic, etilic, *n*-propilic, *n*-butilic, ciclohexilic, feniletilic şi 2-etil-hexilic. Rezultatele cele mai bune se obţin prin folosirea esterilor etilic, *n*-propilic, *n*-butilic şi ciclohexilic, care dau polimeri cu cele mai mari greutăţi moleculare.

Policondensarea are loc prin încălzirea esterilor la 270°C.

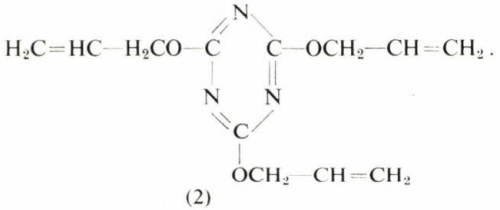
01—4—08

Triazine polifuncționale

N, *N*-dialil-melamina (1) și esterul trialilic al acidului cianuric (2) sînt triazine polifuncționale noi, care pot fi folosite drept monomeri pentru copolimerizare cu stiren, acetat de vinil, metacrilat de metil, nitril acrilic, clorură de vinil etc.



(1)



(2)

Din dialil-melamină și metacrilat de metil se poate obține, de exemplu, folosind ca dizolvant dioxan, un copolimer incolor, transparent, avînd p.t. = 150°C.

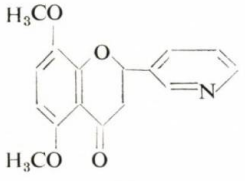
Ca inițiator de polimerizare se întrebuințează peroxid de benzoil.

01—4—09

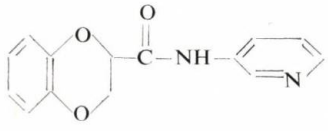
Biochimie

Noi compuși care influențează sistemul nervos central

Compusul 5,8-dimetoxi-2-piridil-3′-cromon (1) are un efect calmant asupra sistemului nervos central și este de 2—4 ori mai eficace decît meprobamatul. Se obține prin condensarea 2,5-dimetoxi-6-hidroxi-acetofenonei cu esterul etilic al acidului nicotinic. Compusul (2) cu structura chimică similară are un efect contrar, fiind un stimulent eficace.



(1)



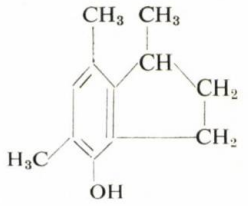
(2)

01—5—01

Compuși antiseptici

Au fost cercetate proprietățile unor compuși ai 4 hidroxi-indanului, substituiți cu clor sau cu grupe alchilice. S-a constatat că aceștia nu sînt iritanți și au o toxicitate redusă. Ei sînt eficace contra bacteriilor gram-negative, ciupercilor, amoebelor, oxiurilor, trihomenadelor etc.

Compusul 1,5,7-trimetil-4-hidroxi-indan:



se folosește în stomatologie.

01—5—02

Nou compus antituberculos

Din culturile microorganismului *Streptomyces akiyoshiensis novo sp.* a fost izolat un nou compus antibiotic, δ-hidroxi-γ-oxo-*L*-norvalina, care este foarte eficace contra bacilului tuberculozei rezistent la streptomicină, la hidrazida acidului izonicotinic și la alți compuși antibiotici sau chimioterapeutici. Compusul a fost obținut prin cromatografie cu schimbători de ioni foarte acizi și apoi prin recristalizare din acetonă și apă.

01—5—03

Îmbunătățirea fabricării insulinei

Prin extracția sucului pancreatic cu alcool etilic acidulat și tratarea extractului alcoolic la *p*H=3 cu acid alginic (care funcționează ca schimbător de ioni), insulina este adsorbită, iar grăsimile rămîn în soluție. Insulina se eluează din acidul alginic cu ajutorul acidului clorhidric 0,2 *n*. Randamentul în insulină este mărit cu 20—30% față de metodele practicate pînă în prezent și crește și mai mult dacă înaintea adsorbției extractul alcoolic este încălzit la 70°C și la *p*H = 3,2 în vederea inactivării enzimelor triptice.

01—5—06

Probleme diverse

Lubrifiant anorganic pentru temperaturi foarte înalte

Sistemul $K/Na/P_2O_5$ dă topituri cu temperaturi de înmuiere de circa 300°C, care formează pelicule aderente și stabile la presiuni înalte. Adaosuri de borax, halogenuri ale metalelor alcaline și anumiți fosfați ai metalelor grele au un efect avantajos. La răcire se formează topituri greu cristalizabile.

01—7—01

Filme fotografice fără gelatină

Prin evaporare în vid și depunerea halogenurii de argint evaporate pe o suprafață, a fost obținut un film fotografic de tip nou, fără gelatină, care pare să fie foarte adecvat pentru obținerea fotocopiilor și a microfilmelor.

Imaginea obținută cu ajutorul acestui film are o acuitate mărită, iar developarea filmului este mai ușoară, din cauza lipsei de gelatină, care împiedică difuzia chimicalelor în film.

Dezavantajul acestor filme este viteza prea redusă a formării imaginii fotografice, din care motiv ele nu pot fi folosite încă la obținerea fotografiilor obișnuite.

01—7—02

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, Telefon 13.07.30. Administrația și casieria: str. I. Ghica nr 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga țară, precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicațiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București, R.P.R.

ingineri și tehnicieni

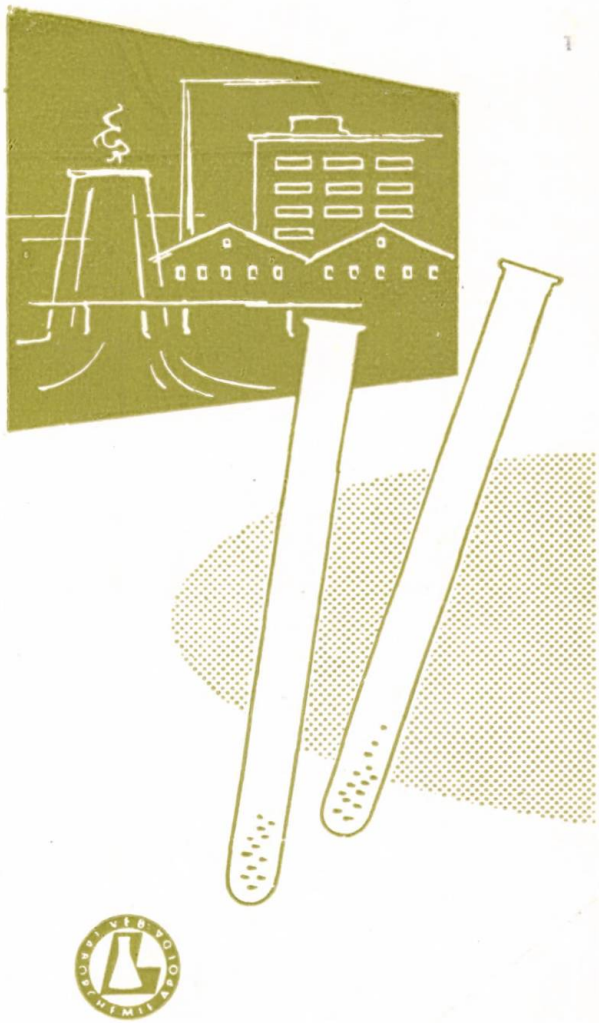
abonați-vă pe anul 1962

la revistele tehnice de specialitate, elaborate de Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor în colaborare cu departamentele economice de resort. Revistele contribuie la ridicarea nivelului pregătirii profesionale a cadrelor tehnice din producție, învățămînt, cercetare și proiectare prin publicarea de articole și note privind ultimele realizări obținute în științele tehnice din țară și străinătate.

Apar:

AUTOMATICA ȘI ELECTRONICA
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UȘOARĂ
METALURGIA ȘI CONSTRUCȚIA DE MAȘINI
PETROL ȘI GAZE
REVISTA DE CHIMIE
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse animale
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse vegetale
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAȚII
și GAZETA „TEHNICA NOUĂ"

Costul unui abonament anual pentru ingineri și tehnicieni: Metalurgia și Construcția de Mașini 48 lei; celelalte reviste 30 lei; Gazeta „Tehnica Nouă" 26 lei; pentru biblioteci, instituții, cabinete tehnice etc. 100 lei la oricare revistă și 26 lei la gazeta „Tehnica Nouă". Plata se face prin cont virament nr. 070124 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin sau la casieria noastră, București, str. Ion Ghica nr. 3, et. I, Raionul T. Vladimirescu

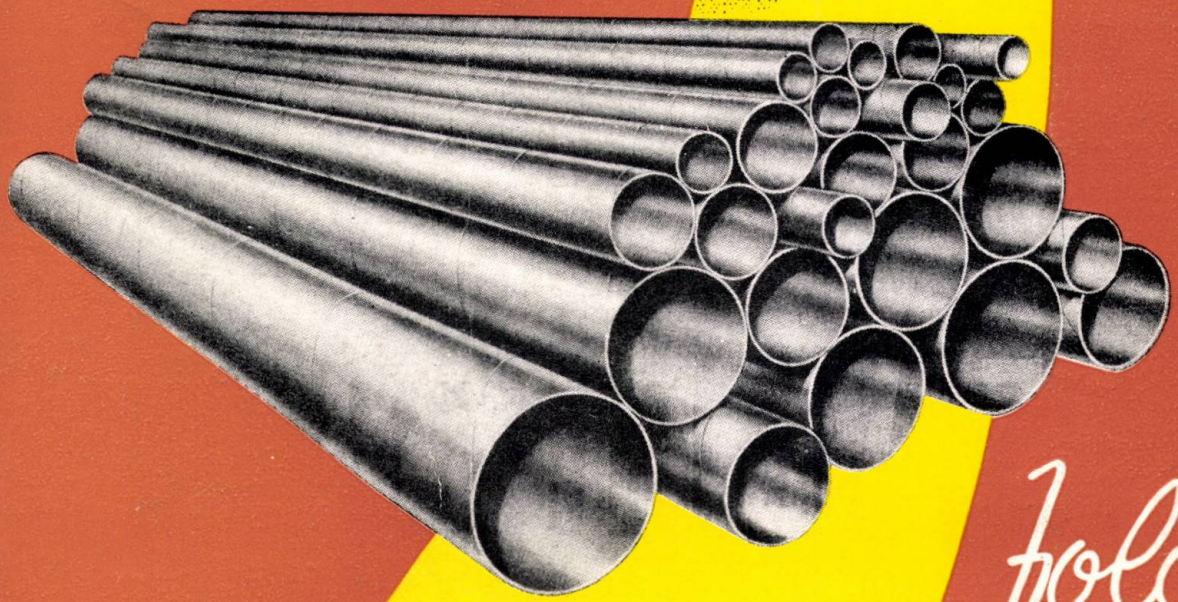


Molibdat de amoniu
Acid succinic
Acetat de plumb
Propinat de calciu
Metacloranilină
Oxalat de fier și amoniu
Acetat de sodiu
Succinimidă

VEB LABORCHEMIE APOLDA
INDUSTRIE — und LABORCHEMIKALIEN
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Labor- und Industriechemikalien

pentru fosfatare



folosiți

FOSFATOL

produs de

UZINELE DE INGRĂȘĂMINTE CHIMICE

PETRU PONI

E 1446

2

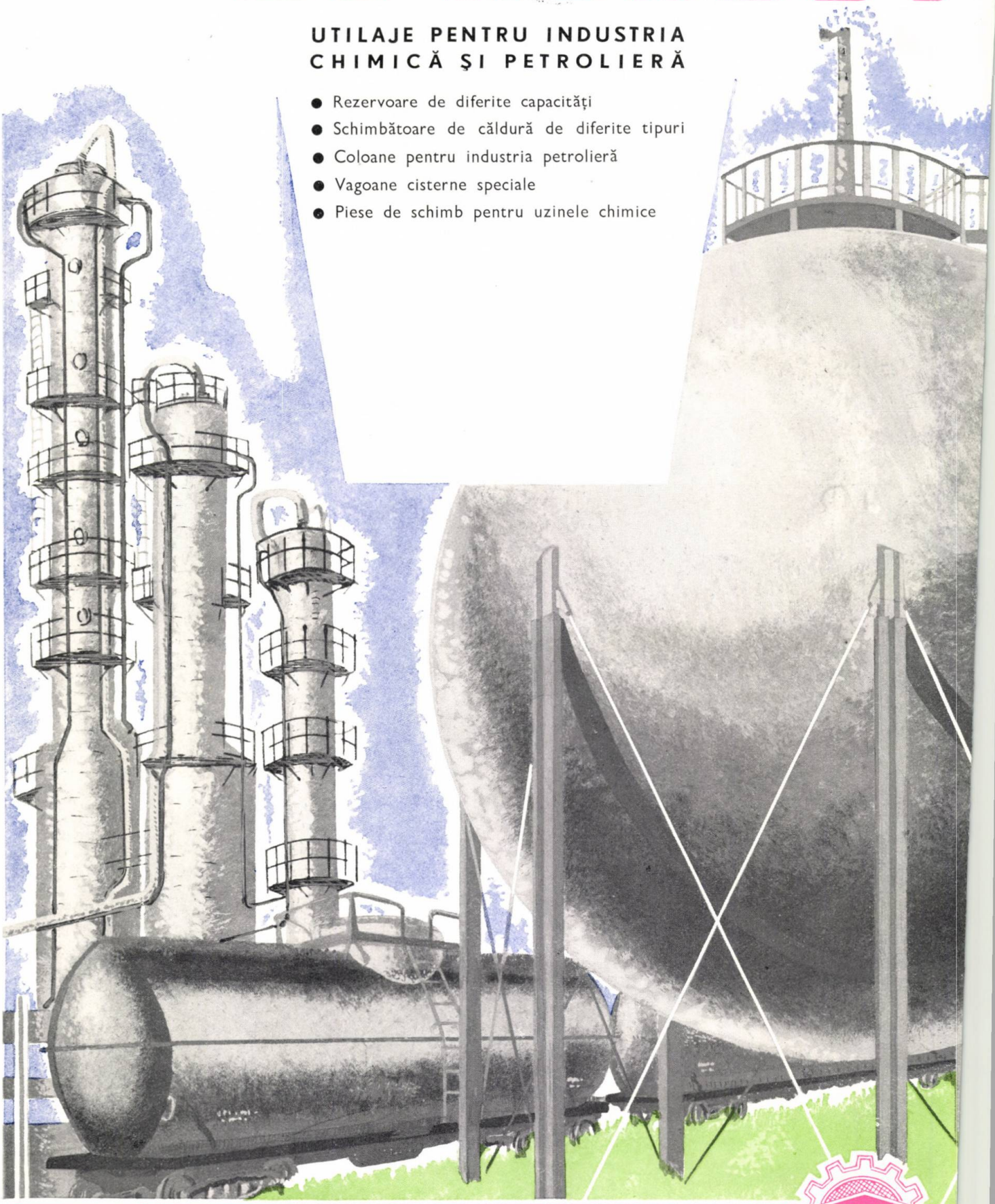
REVISTA DE CHIMIE

București, februarie 1962, vol. 13, p. 65—128

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 ● BUCUREŞTI ● TEL. 21.60.30

123A

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS 1963

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

* * * 65–69 Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti. Fabricarea α-metilstirenului

E. IONESCU şi L. CRISTESCU 70–80 Obţinerea superfosfatului concentrat din roca fosfatică din R. D. Vietnam

L. ALEXANDRU şi F. BUTACIU 80–83 Sinteza polivinilalcoolului. Nota 6. Hidroliza inversă a polivinilacetatului la polivinilalcool

E. PALTIN şi I. BERCOVICI 84–88 Plastifianţi noi. Nota II. Folosirea produsului de condensare a dietanolaminei cu acizi sintetici C_6-C_9 la prelucrarea clorurii de polivinil în produse plastifiate

H. SANIELEVICI A. SPILIADIS şi E. TEODORESCU 88–90 Procedeu nou de topire alcalină pentru obţinerea 1,5-dihidroxi-naftalinei

O. FREHDEN şi G. LĂZĂRESCU 91–95 Prepararea hidrazidei acidului izonicotinic prin condensare directă

M. STERGHIU-FRIMESCU şi D. SĂNDULESCU 96–103 Spectroscopie chimică aplicată

LABORATOR

I. DRĂGUŞIN 103–104 Metode rapide de dozare a sulfatului de bariu din minereurile de baritină

B. WERMESCHER L. MUREA şi H. BERAL 105–107 Aplicarea în controlul medicamentelor a metodei de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori. III. Dozarea unor sulfamide cu bromat de potasiu

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

* * * 107–108 Sedimentarea suspensiilor dense ţinînd seama de efectele fizico-chimice

CRONICĂ

109–110

PROTECŢIA MUNCII

112–113

SCURTE COMUNICĂRI

A. HANEŞ I. GHERMAN şi D. SĂNDULESCU 113 Analiza cromatografică în fază de vapori a derivaţilor cloruraţi ai benzenului

M. POPA şi N. KAIM 113 Dozarea polarografică a dietil-amino-propiofenonei (tenuat)

C. CRISTESCU şi TH. PANAITESCU 114 Substanţe cu eventuală acţiune citostatică. Nota IV. Derivaţi din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinei (6-azauracil)

M. STERESCU şi N. KAIM 114 Studiul produşilor intermediari obţinuţi la sinteza dietil-amino-propiofenonei (tenuat)

DOCUMENTARE

115–118

INFORMAŢII ECONOMICE

119–120

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

121

RECENZII

122–128

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti.

СОДЕРЖАНИЕ

* * *: Новые установки ... 65

Е. Ионеску и Л. Кристеску: Получение концентрата суперфосфата из фосфатной породы Демократической Республики Вьетнам ... 70

Л. Александру и Ф. Бутачу: Синтез поливинилового спирта. Сообщение 6. Обратный гидролиз поливинилацетата на поливиниловый спирт ... 80

Е. Палтин и И. Беркович: Новые пластификаторы. Сообщение II. Использование продукта конденсации диктаноламина с синтетическими кислотами C_6—C_9 для переработки полихлорвинила в пластификаторы ... 84

Х. Саниелевич, А. Спилиадис и Е. Теодореску: Новый способ щелочной плавки с целью получения 1,5-дигидроксинафталина ... 88

О. Фреден и Г. Лэзэреску: Получение гидразида изоникотиновой кислоты прямой конденсацией ... 91

М. Стерчиу-Фримеску и Д. Сэндулеску: Прикладная химическая спектроскопия ... 96

ЛАБОРАТОРИЯ

И. Дрэгушин: Ускоренные методы определения сернокислого бария в баритных рудах ... 103

Б. Вермешер, Л. Муря и Х. Берал: Применение метода амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами в контроле медикаментов. III. Определение некоторых сульфамидов с помощью бромата калия ... 105

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

* * *: Седиментация плотных суспензий с учетом физико-химических эффектов ... 107

ХРОНИКА ... 109

ОХРАНА ТРУДА ... 112

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Ханеш, И. Герман и Д. Сэндулеску: Хроматографический анализ в паровой фазе хлорпроизводных бензола ... 113

Н. Попа и Н. Каим: Полярографическое определение диэтиламинпропиофенола (Тенуат) ... 113

К. Кристеску и Т. Панаитеску: Вещества с возможным цитостатическим действием. Заметка. IV. Производные ряда 3,5-дилгидрокси-1, 2, 4-триазина ... 114

М. Стереску и Н. Каим: Исследование промежуточных продуктов, получаемых при синтезе диэтиламин-пропиофенола (Тенуат) ... 114

ДОКУМЕНТАЦИЯ ... 115

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ ... 119

РЕЦЕНЗИИ ... 122

Е. Ионеску и Л. Кристеску: **Получение концентрата суперфосфата из фосфатной породы Демократической Республики Вьетнам.**

В лабораторных условиях изучалось разложение фосфатной породы из ДР Вьетнам с помощью фосфорной кислоты различного происхождения, с целью получения суперфосфатного концентрата. Скорость разложения зависит от концентрации, чистоты и количества используемой кислоты. Колебания температуры продукта в реакторе и на складе в сравнительно большом интервале не оказывает заметного влияния на конечную степень разложения. Время нормального созревания, выражающееся более чем в 30 днях, может быть сокращено добавкой извести или поверхностно активных агентов к перемешиваемым реагентам; таким путем достигается и улучшение физических свойств продукта.

Rev. Chim. 13, 2, p. 70
Д.К. 631.632, 2

Л. Александру и Ф. Бутачу: **Синтез поливинилового спирта. Сообщение 6. Обратный гидролиз поливинилацетата на поливиниловый спирт.**

Обратный гидролизом в лаборатории получен поливиниловый спирт удовлетворительного качества для синтетических волокон. Способ получения заключается в введении раствора поливинилацетата в бутаноле в раствор NaOH в метаноле. Затем анализируется влияние некоторых параметров получения поливинилацетата и поливинилового спирта на качество поливинилового спирта.

Rev. Chim. 13, 2, p. 80
Д.К. 678.744

Е. Палтин и И. Беркович: **Новые пластификаторы. Сообщение II. Использование продукта конденсации диктаноламина с синтетическими кислотами C_6—C_9 для переработки полихлорвинила в пластификаторы.**

В работе показывается, что полученный продукт ведет себя как первичный пластификатор и может быть использован один или в смеси. Исследуемый пластификатор абсорбируется полимером и образует с ним структурную связь; этот пластификатор обладает более высокими свойствами в сравнении с классическими пластификаторами, как диоктилфталат и диоктилсебацит. Смеси пластифицированного поливинилхлорида с новым пластификатором имеют широкое применение для технических и электрических объектов.

Rev. Chim. 13, 2, p. 84
Д.К. 66.063.726:678.743

Б. Верменшер, Л. Муря и Х. Берал: **Применение метода амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами в контроле медикаментов. III. Определение некоторых сульфамидов с помощью бромата калия.**

Работа производилась в растворе 3N соляной кислоты в присутствии 1%-ного бромата калия и 40%-ного спирта, при комнатной температуре, применяя напряжение в 400 м вольт и непрерывное перемешивание при постоянном числе оборотов. Титрование производилось 0,1N раствором бромата калия и получены воспроизводимые результаты с погрешностью, заключающейся в пределах $\pm$0,1—0,2%.

Rev. Chim. 13, 2, p. 105
Д.К. 547.541.521:545.3

INHALTSVERZEICHNIS

* * *: Neue Anlagen 65

E. Ionescu und L. Cristescu: Die Gewinnung des konzentrierten Superphosphats aus Phosphaterzen aus der D. R. Wietnam 70

L. Alexandru und F. Butaciu: Die Synthese des Polyvinylalkohols. 6. Notiz. Die reversible Hydrolyse des Polyvinylazetates zu Polyvinylalkohol 80

E. Paltin und I. Bercovici: Neue Weichmacher. II. Notiz. Die Anwendung des Kondensationsproduktes des Diethanolamins und der synthetischen C_6-C_9-Säuren bei der Verarbeitung des Polyvinylchlorids zu Plastikaten 84

H. Sanielevici, A. Spiliadis und E. Teodorescu: Ein neues Verfahren der alkalischen Schmelze für die Gewinnung des 1,5-Dihydroxi-Naphtalins 88

O. Frehden und G. Lăzărescu: Die Herstellung des Hydrazids der Isonikotinsäure durch direkte Kondensierung 91

M. Sterghiu-Frimescu und D. Săndulescu: Angewandte chemische Spektroskopie 96

LABORATORIUM

I. Drăguşin: Schnellverfahren zu Bestimmung des Bariumsulfats in Schwerspaterzen 103

B. Wermescher, L. Murea und H. Beral: Die Anwendung der amperometrischen Titration mit zwei Indikatorenelektroden in der Arzneimittelkontrolle. III.Die Bestimmung einiger Sulphonamide mit Kaliumbromat 105

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

* * *: Die Sedimentation der Suspensionen unter Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Effekte 107

CHRONIK 109

ARBEITSSCHUTZ 112

KURZBERICHTE

A. Haneş, I. German und D. Săndulescu: Chromatographische Analyse der chlorierten Derivate des Benzols in der Dampfphase 113

M. Popa und N. Kaim: Polarographische Bestimmung des Diäthylaminopropiophenons (Tenaut) 113

C. Cristescu und Th. Panaitescu: Stoffe mit eventueller cytostatischer Wirkung. IV. Notiz. Derivate der Reihe 3,5-Dihydroxy-1,2,4,-Triazine 114

M. Sterescu und N. Kaim: Das Studium der Zwischenprodukte bei der Synthese des Diäthylaminopropiophenons (Tenuat) 114

DOKUMENTIERUNG 115

WIRTSCHAFTLICHE NACHRICHTEN 119

BUCHBESPRECHUNGEN 122

E. Ionescu und L. Cristescu; **Die Gewinnung des konzentrierten Superphosphats aus Phosphaterzen aus der D. R. Wietnam.**

Es wurde im Laboratorium die Zersetzung der Phosphaterze aus der D. R. Wietnam mit Phosphorsäure verschiedenartiger Herkunft untersucht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration, Reinheit und Menge der verwendeten Säure ab. Die Temperaturschwankungen des Produktes im Reaktor und Lagerraum in einer verhältnismässig grossen Zeitspanne beeinflusst in geringem Masse den endgültigen Zersetzungsgrad. Die normale Reifezeit von über 30 Tagen kann durch Zusatz von Kalkstein oder oberflächenaktiven Stoffen beim Mischen der Reaktionskomponenten verkürzt werden. Dadurch wird auch eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Produktes bewirkt.

Rev. Chim. 13, 2, p. 70
D.K. 631.632.2

L. Alexandru und F. Butaciu: **Die Synthese des Polyvinylalkohols. 6. Notiz. Die reversible Hydrolyse des Polyvinylazetats zu Polyvinylalkohol.**

Durch reversible Hydrolyse wurde im Laboratorium Polyvinylalkohol (PVA) von entsprechender Qualität für Kunstfasern erzielt. Das Verfahren besteht in der Einführung einer Lösung von Polyvinylazetat (PVAc) in Butanol, in einer Lösung von NaOH in Methanol. Es wurde der Einfluss einiger Parameter der Gewinnung des PVAc und des PVA auf die Qualität des PVA analysiert.

Rev. Chim. 13, 2, p. 80
D.K. 678.744

E. Paltin und I. Bercovici; **Neue Weichmacher. II. Notiz. Die Anwendung des Kondensationsproduktes des Diethanolamins und der synthetischen C_6–C_9-Säuren bei der Verarbeitung des Polyvinylchlorids zu Plastikaten.**

Die Verfasser bemerken, dass das auffallende Produkt die Eigenschaften eines primären Weichmachers aufweist, was seine Verwendung allein oder in Mischungen gestattet. Der geprüfte Weichmacher wird von Polymeren absorbiert mit dem es eine strukturelle Verbindung bildet; es ist in einigen seiner Eigenschaften den klassischen Weichmachern Dioktylphtalat und Dioktylsebakat überlegen. Die mit dem neuen Weichmacher plastizierte PVC-Gemische, finden für technische und elektrische Erzeugnisse breite Anwendung.

Rev. Chim. 13, 2, p. 84
D.K. 66.063.726 : 678.743

B. Wermescher, L. Murea und H. Beral: **Die Anwendung der amperometrischen Titration mit zwei Indikatorenelektroden in der Arzneimittelkontrolle. III. Die Bestimmung einiger Sulphonamide mit Kaliumbromat.**

Es wurde mit einer Salzsäurelösung von 3 *n* in Anwesenheit von 1%-igen Kaliumbromat und 0–40%-igen Alkohol bei Zimmertemperatur mit einer Spannung von 400 mV und Rühren bei konstanter Umdrehungszahl gearbeitet. Die Titration erfolgte in einer Kaliumbromatlösung von 0,1 *n* wobei reproduzierbare Ergebnisse mit Messfehlern zwischen $\pm$ 0,1% – 0,2% erzielt wurden.

Rev. Chim. 13, 1, p. 105
D.K. 547.541.521 :545.3

SOMMAIRE

* * *: Installations nouvelles 65

E. Ionescu et L. Cristescu: Obtention du superphosphate concentré à partir de la roche phosphatique de la République Démocratique du Viet-Nam 70

L. Alexandru et F. Butaciu: La synthèse du polyvinylalcool. Note 6. L'hydrolyse inverse du polyvinylacétate au polyvinylalcool 80

E. Paltin et I. Bercovici: Nouveaux plastifiants. Note II. L'utilisation du produit de condensation de la diéthanol-amine avec les acides synthétiques C_6—C_9 pour la transformation du polychlorure de vinyl en produits plastifiés 84

H. Sanielevici, A. Spiliadis et E. Teodorescu: Nouveau procédé de fusion alcaline pour l'obtention du 1,5-dihydroxynaphtalène 88

O. Frehden et G. Lăzărescu: La préparation de la hydrazide de l'acide isonicotinique par condensation directe 91

M. Sterghiu-Frimescu et D. Săndulescu: Spectroscopie chimique appliquée 96

LABORATOIRE

I. Drăguşin: Méthodes rapides de dosage du sulfate de baryum des minerais de barytine 103

B. Wermescher, L. Murea et H. Beral: L'application des méthodes de titration ampérométrique, à deux électrodes indicateurs, dans le contrôle des médicaments. III. Dosage de certaines sulfamides avec du bromate de potassium 105

GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

* * *: La sédimentation des suspensions denses par rapport aux effets physico-chimiques 107

CHRONIQUE 109

PROTECTION DU TRAVAIL 112

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. Haneş, I. German et D. Săndulescu: Analyse chromatographique en phase de vapeurs des dérivés chlorés du benzène 113

M. Popa et N. Kaim: Dosage polarographique de la diéthylaminopropiophénone (Ténuat) 113

C. Cristescu et Th. Panaitescu: Substances ayant une eventuelle action cytostatique. Note IV. Les dérivés de la série de la 3,5-dihydroxy-1,2,4-triazine 114

M. Sterescu et N. Kaim: Étude des produits intermédiaires obtenus à la synthèse de la diéthylaminopropiophénone (Ténuat) 114

DOCUMENTATION 115

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 119

COMPTES-RENDUS 122

E. Ionescu et L. Cristescu: **Obtention du superphosphate concentré de la roche phosphatique de la R. D. du Viet-Nam.**

On a étudié en laboratoire la décomposition de la roche phosphatique de la R. D. du Viet-Nam avec acide phosphorique de diverses provenances, pour obtenir du superphosphate concentré. La vitesse de décomposition dépend de la concentration, de la pureté et de la proportion de l'acide utilisé. Les variations de température du produit dans le réacteur et au stockage au cours d'un intervalle relativement étendu n'influencent pas d'une manière sensible sur le degré de décomposition final. La periode normale de maturation de plus de 30 jours peut être réduite par une addition de calcaire ou d'agents tensioactifs au mélange des réactants, en obtenant en même temps une amélioration des qualités physiques du produit.

Rev. Chim. 132, p. 70
C.D. 631.632.2

E. Paltin et I. Bercovici: **Nouveaux plastifiants. Note II. L'utilisation du produit de condensation de la diéthanol-amine avec des acides synthétiques C_6—C_9 pour la transformation du polychlorure de vinyl en produits plastifiés.**

Le produit obtenu se comporte comme un plastifiant primaire, pouvant être utilisé seul ou en mèlange. Le plastifiant essayé est absorbé par le polymère avec lequel il donne une relation structurale; il a quelques propriétés supèrieures aux plastifiants classiques: le dioctylphtalate et le dioctyllsébacate. Les mélanges de PVC plastifiés avec le nouveau plastifiant ont de larges utilisations pour les objets techniques et électriques.

Rev. Chim. 13, 2, p. 84
C.D. 66.063.726:678.743.

L. Alexandru et F. Butaciu: **La synthèse du polyvinylalcool Note 6. L'hydrolyse inverse du polyvinylacétate au polyvinylalcool.**

On a obtenu en laboratoire du polyvinalcool (PVA) de bonne qualité pour fibres synthétiques par l'hydrolyse inverse. Celle-ci consiste à introduire une solution de polyvinylacétate (PVAc) en butanol dans une solution de NaOH en méthanol.

On analyse ensuite la manière dont certains paramètres du processus d'obtention du PVAc et du PVA influencent la qualité du PVA.

Rev. Chim. 13, 2. p. 80
C.D. 678.744

B. Wermescher, L. Murea et H. Beral: **L'application des méthodes de titration ampérométrique, à deux électrodes indicateurs, dans le contrôle des médicaments. III. Dosage de certaines sulfamides avec du bromate de potassium.**

On s'est servi d'une solution d'acide chlorhydrique $3n$ en présence du bromure de potassium 1% et alcool 0—40% à la température du laboratoire, en appliquant une tension de 400 mV et en agitant à vitesse constante. La titration fut réalisée avec une solution de bromate de potassium 0,1 M en obtenant des résultats reproductibles avec des erreurs entre $\pm$ 0,1%—0,2%.

Rev, Chim. 13,2 p. 105
C.D. 547.541.521.545.3

CONTENTS

* * *: New installations 65

E. Ionescu and L. Cristescu: Obtaining the concentrate superphosphate from the phosphatic rock imported from the Democratic Republic of Vietnam 70

L. Alexandru and F. Butaciu: The synthesis of polyvinylalcohol. Note 6. The inverse hydrolysis of polyvinylacetate by polyvinylalcohol 80

E. Paltin and I. Bercovici: New plasticizers. Note II. Using the condensation product ofthe diethanolamine with synthetic acids C_6—C_9 to process the polyvinylchloride into plasticized products 84

H. Sanielevici, A. Spiliadis and E. Teodorescu: A new alkaline melting technique for obtaining the 1,5-dihydroxinaphtalene 88

O. Frehden and G. Lăzărescu: The preparation of the hydrazide of the isonicotinic acid by direct condensation 91

M. Sterghiu-Frimescu and D. Săndulescu: Applied chemical spectroscopy 96

LABORATORY

I. Drăguşin: Rapid determination methods of barium sulphate in baritine ores 103

B. Wermescher, L. Murea and H. Beral: The application of the ampermetric titration with two indicative electrodes in the field of drug control. III. The determination of some sulphonamides with potassium bromate 105

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

* * *: The sedimentation of dense suspensions on account of the physical and chemical effects 107

CHRONICLE 109

LABOUR PROTECTION 112

BRIEF REPORTS

A. Haneş, I. German and D. Săndulescu: The chromatographic analysis in the vapour phase of the chlorinated derivatives of benzene 113

M. Popa and N. Kaim: The polarographic determination of diethylaminopropiophenone (Tenuat) 113

C. Cristescu and Th. Panaitescu: Substances with eventual cytostatic action. Note IV. Derivatives of the seria 3,5-dihydroxi-1,2,4-triazine 114

M. Sterescu and N. Kaim: The study of the intermediate products obtained from the synthesis of diethylamino-propiophenone (Tenuat) 114

DOCUMENTATION 115

ECONOMIC NEWS 119

REVIEWS 122

E. Ionescu and L. Cristescu: **Obtaining the concentrate superphosphate from the phosphatic rock imported from the Democratic Republic of Vietnam.**

Laboratory studies concerning the decomposition of the phosphatic rock imported from the Democratic Republic of Vietnam were carried out by using phosphoric acid of various provenances to obtain concentrate superphosphate. The decomposition speed depends upon the concentration, purity and ratio of the acid used. The temperature variation of the product in the reactor and stokage rooms during a relatively long interval does not markedly affect the final decomposition degree. The normal maturation period lasting usually more than 30 days can be shortened by adding lime or surface active agents on mixing the reactants thus improving also the physical qualities of the product.

Rev. Chim. 13, 2, p. 70
D.C. 631.632.2

E. Paltin and I. Bercovici: **New plasticizers. Note II. Using the condensation product of the diethanolamine with synthetic acids C_6-C_9 to process the polyvinyl chloride into plasticized products.**

The authors pointed out that the product obtained behaves as a primary plasticizer and can be used alone or in mixtures. The plasticizer tested is being absorbed by the polymer giving a structural connection with it; some of its properties are superior to the classical plasticizers such as the dioctylphtalate and the dioctylsebacate.

The PVC mixtures plasticized with the new plasticizer are largely used to manufacture some technical and electric objects.

Rev. Chim. 13, 2, p. 84
D.C. 66.063.726 : 678.743

L. Alexandru and F. Butaciu: **The synthesis of polyvinylalcohol. Note 6. The inverse hydrolysis of polyvinylacetate by polyvinylalcohol.**

Polyvinylalcohol of satisfactory quality for synthetic fibres has been obtained in the laboratory by means of the inverse hydrolysis. This technique consists of the introduction of a polyvinyl-acetate solution (PVAe) into butanol into a NaOH solution in methanol.

The influence of some parameters relating to the obtention of PVAc and PVA on the quality of PVA is then analysed.

Rev. Chim. 13, 2, p. 80
D.C. 678.744

B. Wermescher, L. Murea and H. Beral: **The application of the ampermetric titration with two indicative electrodes in the field of drug control. III. The determination of some sulphonamides with potassium bromate.**

A 3 *n* hydrochloric acid solution has been used in the presence of 1% potassium bromide and 0—40% alcohol, at room temperature, applying a tension of 400 mV and continuous stirring with constant number of rotations.

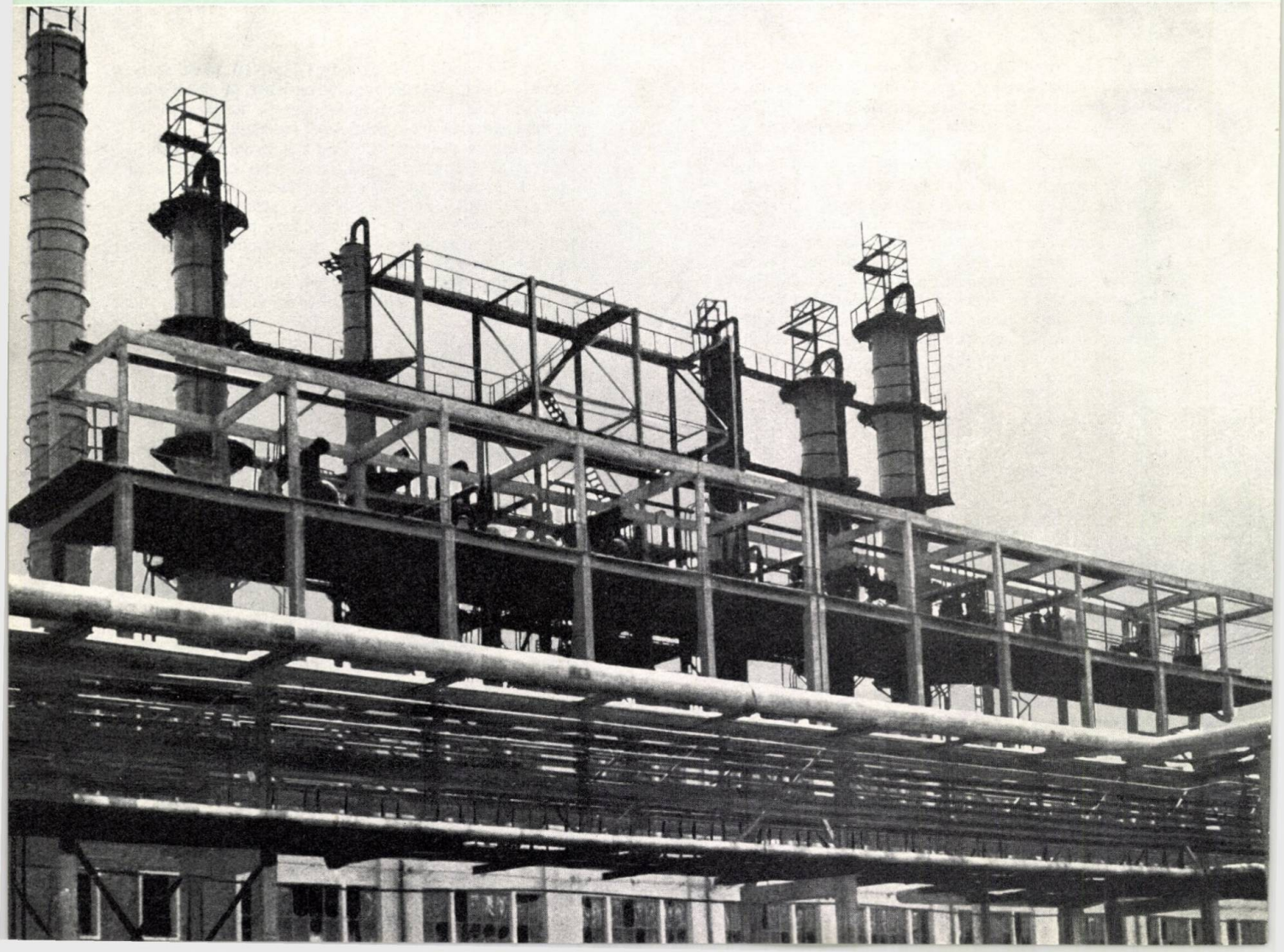
The titration was carried out with a 0,1 *n* potassium bromide solution yielding reproductible results with errors ranging from $\pm$ 0,1% to 0,2%.

Rev. Chim. 13, 2, p. 105
D.C. 547.541.521 : 545.3

Noi instalații

Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice – Onești

FABRICAREA α-METILSTIRENULUI



În cadrul complexului petrochimic de la Onești s-a construit, cu ajutorul multilateral al Uniunii Sovietice, o instalație modernă pentru fabricarea cauciucului sintetic butadien-α-metilstirenic.

După prezentarea instalației pentru obținerea butadienei, redăm în cele ce urmează fabricarea α-metilstirenului.

În ultimii ani, α-metilstirenul are o utilizare tot mai largă atît în calitate de copolimer al butadienei, pentru obținerea cauciucului sintetic butadien-α-metilstirenic, cît și în calitate de copolimer al stirenului, în fabricația diverselor materiale de protecție.

α-metilstirenul, $C_6H_5(CH_3)C{=}CH_2$, este un lichid cu miros specific, avînd următoarele caracteristici fizice:

- greutatea moleculară 118,08;
- greutatea specifică 0,9134 g/cm³;
- temperatura de fierbere 161—162°C;
- temperatura de topire —232°C.

Pentru obținerea pe scară industrială a α-metilstirenului sînt cunoscute următoarele două procedee:

1. Prin oxidarea izopropilbenzenului.

2. Prin dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului.

1. Obținerea α-metilstirenului prin oxidarea izopropilbenzenului

Acest procedeu cuprinde următoarele trei faze principale:

a) oxidarea izopropilbenzenului la hidroperoxid de izopropilbenzen;

b) scindarea alcalină a hidroperoxidului de izopropilbenzen cu formarea dimetil-fenilcarbinolului;

c) deshidratarea catalitică a dimetil-fenilcarbinolului la α-metilstiren.

Oxidarea izopropilbenzenului la hidroperoxid de izopropilbenzen, în prezență de catalizator, decurge conform reacției:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OOH. \qquad (1)$$

În procesul de oxidare au loc și reacții secundare, dintre care mai importante sînt:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \rightarrow \underset{\text{demetil-fenilcarbinol}}{C_6H_5C(CH_3)_2OH} + 1/2O_2 \qquad (2)$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \rightarrow \underset{\text{acetofenonă}}{C_6H_5COCH_3} + CH_3OH. \qquad (3)$$

La oxidarea izopropilbenzenului este importantă obținerea unui randament maxim de hidroperoxid, reducîndu-se la maximum reacțiile secundare de descompunere a hidroperoxidului.

Din acest punct de vedere, procesul de oxidare este sensibil influențat de puritatea izopropilbenzenului. Factorii care provoacă și accelerează descompunerea hidroperoxidului sînt înșiși catalizatorii de oxidare, precum și temperatura ridicată. Mărirea cantității de catalizator, deși intensifică absorbția oxigenului în masa de izopropilbenzen, provoacă în același timp o descompunere a hidroperoxidului format, ceea ce duce la necesitatea reducerii la maximum a cantității de catalizator folosit. Aceasta — fără a influența în mod negativ asupra randamentului de oxidare — se realizează prin folosirea unui izopropilbenzen de înaltă puritate.

În figura 1 este arătată schema tehnologică de obținere a α-metilstirenului prin oxidarea izopropilbenzenului.

Izopropilbenzenul este supus oxidării în coloana *1*, prevăzută cu mai multe secțiuni. Coloana este confecționată din oțel inoxidabil. Amestecul de izopropilbenzen proaspăt și recirculat este introdus la partea superioară a coloanei *1*. Înainte de intrare în coloană, în șarja de izopropilbenzen se introduce soluția alcalină. Aerul pentru oxidare se introduce în partea de jos a coloanei *1*.

Temperatura de-a lungul secțiunilor coloanei se găsește în limitele 120—105°C și este menținută în mod automat, prin reglarea debitului de apă de răcire în serpentinele secțiunilor coloanei.

Masa de reacție rezultată la baza coloanei de oxidare, conținînd circa 30% hidroxid de izopropilbenzen, este trecută în secția de scindare alcalină a hidroperoxidului.

Hidroperoxidul de izopropilbenzen este transformat în dimetil-fenilcarbinol în prezența hidroxidului de sodiu, care are rolul de catalizator, iar o mare parte din oxigenul care se eliberează la scindarea hidroperoxidului se consumă la o nouă oxidare a izopropilbenzenului, după schema:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5C(CH_3)_2OH + O; \qquad (4)$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2H + O \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH. \qquad (5)$$

După toate probabilitățile, în acest proces leșia și acidul slab (hidroperoxidul) formează sarea, care se scindează după ecuația:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OONa \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5C(CH_3)_2OH + O + NaOH \qquad (6)$$

și eliberează NaOH.

Scindarea alcalină a hidroperoxidului de izopropilbenzen se realizează în regim continuu, la presiune atmosferică, în patru reactoare succesive *2*, prevăzute cu agitatoare și difuzoare.

Masa de reacție rezultată din coloanele de oxidare *1* este amestecată în primul reactor cu NaOH 40% în raport de 0,4 mol NaOH la 1 mol hidroperoxid de izopropilbenzen introdus. Temperatura în cele patru reactoare se menține în limitele: 90—95; 102—106; 112—116 și 125—130°C. Conținutul remanent de hidroperoxid în masa de reacție descompusă variază între 0,3 și 0,6%.

Masa de reacție rezultată din ultimul reactor este amestecată cu apă și decantată în vasul florentin *3*, în vederea îndepărtării sărurilor și resturilor de leșie liberă.

Stratul apos-alcalin separat la partea inferioară a vasului florentin *3* este trecut în aparatul *6* pentru neutralizare cu acid sulfuric și, în continuare, la separarea acidului benzoic în centrifuga *7*. Stratul uleios superior din vasul *3* este supus distilării sub vid în coloana *4*, pentru separarea izopropilbenzenului.

Distilatul coloanei *4* se amestecă cu condensatul gazului rezultat la vîrful coloanei de oxidare *1*, după care amestecul de izopropilbenzen este spălat cu

NaOH 10% pentru îndepărtarea acidului formic, trecut printr-o coloană umplută cu hidroxid de sodiu solid și recirculat la alimentarea coloanelor de oxidare *1*.

Reziduul de blaz al coloanei *4* este trecut în coloana de vid *5* pentru distilarea completă a izopropilbenzenului; distilatul recirculat în coloana *4* și produsul de fund, constînd în dimetil-fenilcarbinol tehnic, sînt trimise la deshidratare în α-metilstiren.

Deshidratarea catalitică a dimetil-fenilcarbinolului are loc pe oxid de aluminiu activat la 320°C, conform reacției:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OH \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)=CH_2 + H_2O \quad (7)$$

Dimetil-fenilcarbinolul tehnic (90% DMFC) este evaporat în aparatul *8*, cu abur viu încălzit pînă la 140°C.

O cantitate limitată de reziduu rășinos neevaporat este evacuată din aparatul *8*, iar amestecul de vapori, trecînd prin supraîncălzitorul *9*, cu temperatura de circa 250°C, intră în aparatul tubular de contact *10*, unde are loc reacția de deshidratare.

Gazul de contact rezultat din aparatul *10* este condensat, iar condensatul este apoi separat în vasul florentin *11*. Stratul inferior apos este eliminat, iar stratul de hidrocarburi — α-metilstirenul brut — este supus distilării sub vid în coloana *12*, obținîndu-se α-metilstiren rectificat.

2. Obținerea α-metilstirenului prin dehidrogenarea izopropilbenzenului

Eficacitatea procesului de dehidrogenare catalitică a izopropilbenzenului depinde de selectivitatea și activitatea catalizatorilor întrebuințați.

În tabela 1 se indică unele date din literatură cu privire la dehidrogenarea izopropilbenzenului cu diverși catalizatori.

Rezultate foarte bune se obțin la dehidrogenarea izopropilbenzenului folosind catalizatorul K-12, elaborat în U.R.S.S. În cazul folosirii acestui catalizator la o conversie de 40—44%, randamentul în α-metilstiren — raportat la izopropilbenzenul transformat — este de 93—96%.

Dehidrogenarea izopropilbenzenului la α-metilstiren se poate realiza atît în reactoare izotermice, cît și în reactoare adiabatice. În comparație cu reactorul izotermic, reactorul adiabatic are avantajul că prezintă o construcție mai simplă și poate fi realizat pentru capacități mari. În cazul reactorului adiabatic se folosește aburul, care are rolul atît de diluant, cît și de agent purtător de căldură.

Condiții optime se obțin prin dehidrogenarea în reactoare adiabatice cu o viteză volumetrică de alimentare a reactorului cu izopropilbenzen de 0,5 l lichid/l catalizator·h, diluarea cu abur în raport de 1 : 3 (în greutate), temperatura inițială 560—570°C și regenerarea catalizatorului la fiecare 24 de ore.

Variația gradului de transformare a izopropilbenzenului în funcție de temperatură, la raporturi diferite de diluare cu abur, este indicată în tabela 2, în care *n* reprezintă numărul de moli de abur la un mol de izopropilbenzen.

Din examinarea acestei tabele rezultă, în mod evident, că diluarea izopropilbenzenului cu abur favorizează reacția de dehidrogenare la α-metilstiren.

Schema tehnologică de obținere a α-metilstirenului prin dehidrogenarea izopropilbenzenului în reactor adiabatic este redată în figura 2.

Șarja de izopropilbenzen este trecută în evaporatorul *1*. Înainte de intrare în evaporator, șarja de izopropilbenzen este amestecată cu abur. Șarja încălzită la circa 150°C trece în supraîncălzitorul *2*, încălzit cu gazul de contact, unde se supraîncălzește la circa 525°C și apoi intră în reactorul adiabatic de dehidrogenare *3*. Reacția de dehidrogenare are loc la circa 600°C. Căldura necesară dehidrogenării este adusă de aburul supraîncălzit.

La ieșirea din reactor, gazul de contact este răcit în supraîncălzitorul *2* și evaporatorul *1* și trecut în continuare la condensare în condensatoarele *5* și *6*. Condensatul din condensatoarele *5* și *6* este colectat în vasul *7*, de unde stratul de hidrocarburi trece în colectorul *11*, iar apa în vasul *8*.

Condensatul de hidrocarburi din vasul *11* este trecut cu pompa *12*, prin uscătorul cu $CaCl_2$ *13*, în aparatul cu agitator *14* pentru tratare cu inhibitor, după care este trecut în vasul colector *15*, de unde cu pompa *16* este trimis la camera de rectificare în vederea obținerii α-metilstirenului rectificat.

Tabela 1

DEHIDROGENAREA IZOPROPILBENZENULUI CU DIVERȘI CATALIZATORI

Catalizator	85% Al_2O_3 + 15% Cr_2O_3			99% Al_2O_3 + 1% NiO		70—80% MgO + 15—20% Fe_2O_3 + 4—5% K_2O + 4—5% CuO (tip 1707)		
Temperatura, °C	600	600	650	600	650	600	600	650
Viteza de alimentare cu izopropilbenzen, vol/vol. cat. h	5,9	0,5	0,5	5,9	0,9	5,9	0,5	0,5
Raportul molar vapori-apă: izopropilbenzen	0	10	10	0	5	0	10	10
Randament în α-metilstiren, % greutate	25,7	13,0	57,6	25,3	48,7	18,7	20,2	35,0
Stiren	0,8	1,1	1,2	1,0	7,0	1,0	1,2	10,0
Selectivitate *	85,0	85,0	81,0	84,0	73,0	84,0	89,0	68,0

* Pentru suma α-metilstiren și stiren.

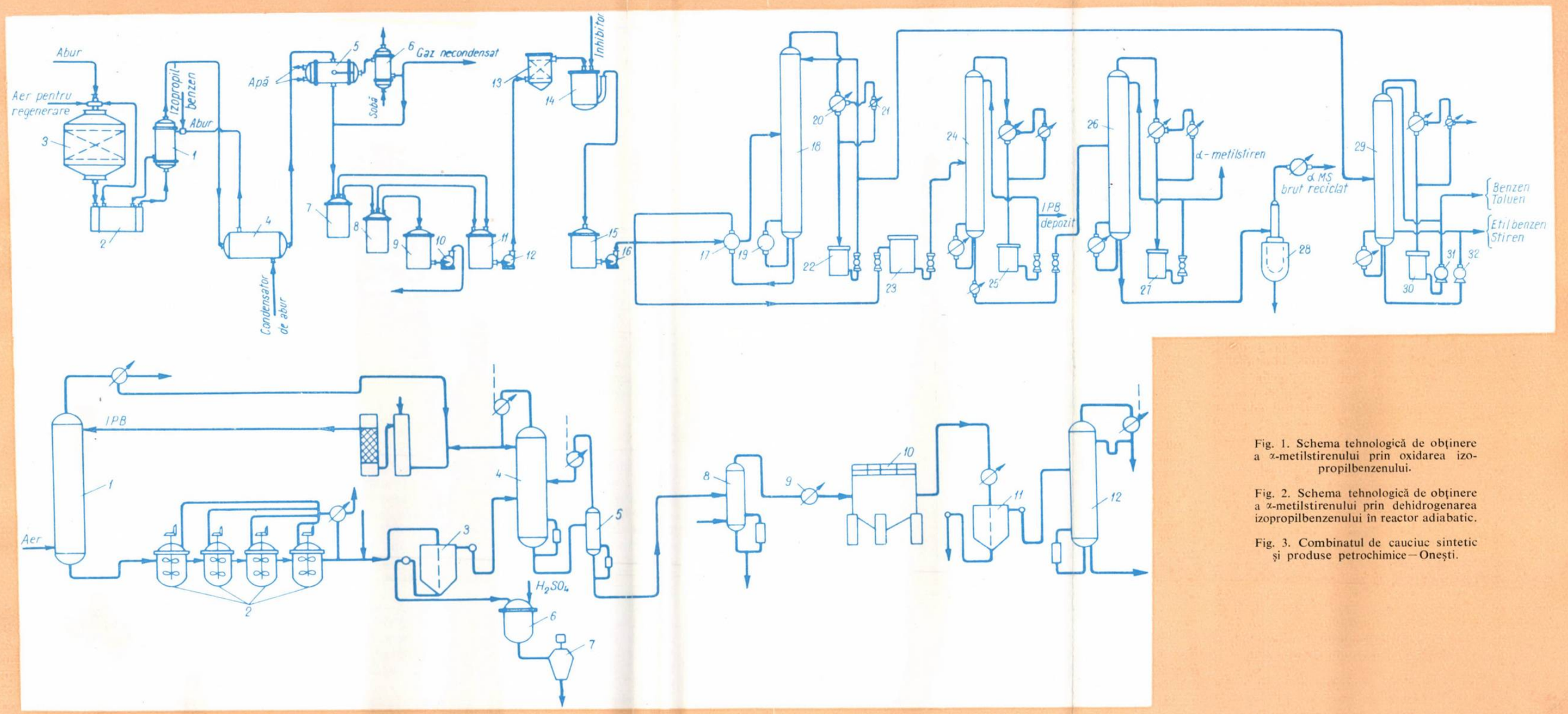


Fig. 1. Schema tehnologică de obținere a α-metilstirenului prin oxidarea izopropilbenzenului.

Fig. 2. Schema tehnologică de obținere a α-metilstirenului prin dehidrogenarea izopropilbenzenului în reactor adiabatic.

Fig. 3. Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești.

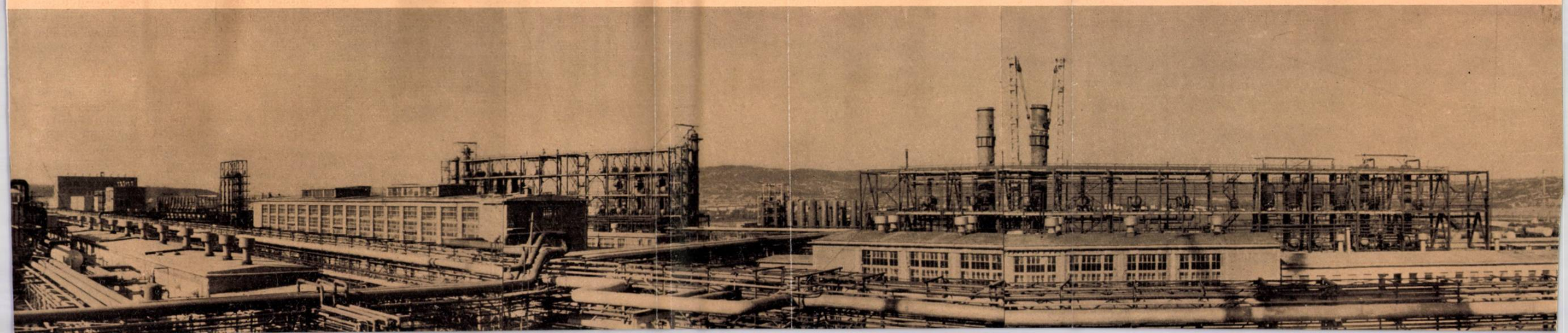


Tabela 2

Temperatura, °C	Constanta de echilibru, K	Gradul de transformare, procente molare				
		$n = 0$	$n = 10$	$n = 16$	$n = 18$	$n = 20$
480	0,18	0,39	0,74	0,80	0,81	0,88
500	0,3	0,48	0,83	0,86	0,87	0,88
520	0,46	0,56	0,87	0,90	0,91	0,92
540	0,7	0,64	0,90	0,93	0,94	0,94
560	1,06	0,72	0,93	0,95	0,96	0,96
580	1,549	0,78	0,96	0,97	0,97	0,97
600	2,239	0,93	0,97	0,98	0,98	0,98
620	3,2	0,87	0,98	0,98	0,99	0,99
640	4,366	0,90	0,98	0,99	0,99	0,99

Condensatul de hidrocarburi din vasul colector *15*, conținînd α-metilstiren, izopropilbenzen, benzen, toluen, etilbenzen, stiren și produse mai grele, este trimis cu ajutorul pompei *16* în coloana de distilare *18*, în care se separă componenții cu punct de fierbere scăzut. O parte din condensatul coloanei *18* se întoarce pentru refluxare, iar restul se trimite la depozit. Lichidul din blazul coloanei *18* se aduce, după răcire, în vasul intermediar *23* care alimentează coloana *24*. Coloana *24* servește la separarea fracțiunii de izopropilbenzen de α-metilstirenul brut. Distilatul coloanei *24* este folosit parțial ca reflux în coloană, restul fiind trimis la depozit. Lichidul din blazul coloanei *24* este trecut la alimentarea coloanei *26*. Această coloană este folosită pentru obținerea α-metilstirenului rectificat. Distilatul coloanei trece parțial ca reflux, iar restul este dirijat la depozit. Lichidul din blazul coloanei *26* conținînd rășini și α-metilstiren brut este trecut în blazul *28*, în vederea recuperării α-metilstirenului brut, care este reintrodus apoi în circuit.

Vîrful coloanei *18*, care conține hidrocarburi aromatice cu puncte de fierbere mai coborîte (benzen și toluen), este trimis în coloana *29*, în care are loc separarea acestora. Această coloană poate servi în continuare și la separarea fracțiunilor mai grele care rezultă în urma distilării benzenului și toluenului, și anume la recuperarea etilbenzenului și stirenului.

Comparînd cele două procedee industriale de obținere a α-metilstirenului, prin oxidarea și respectiv prin dehidrogenarea izopropilbenzenului, se constată următoarele:

a) Procedeul oxidativ este mai dificil decît cel al dehidrogenării, prezentînd în același timp dezavantajul unui proces cu pericol de explozie.

b) Procedeul de dehidrogenare nu folosește substanțe corosive și, ca atare, materialul utilizat pentru confecționarea utilajelor — cu excepția agregatului de dehidrogenare — este oțelul carbon, spre deosebire de procedeul oxidativ care necesită oțeluri speciale și protecție antiacidă.

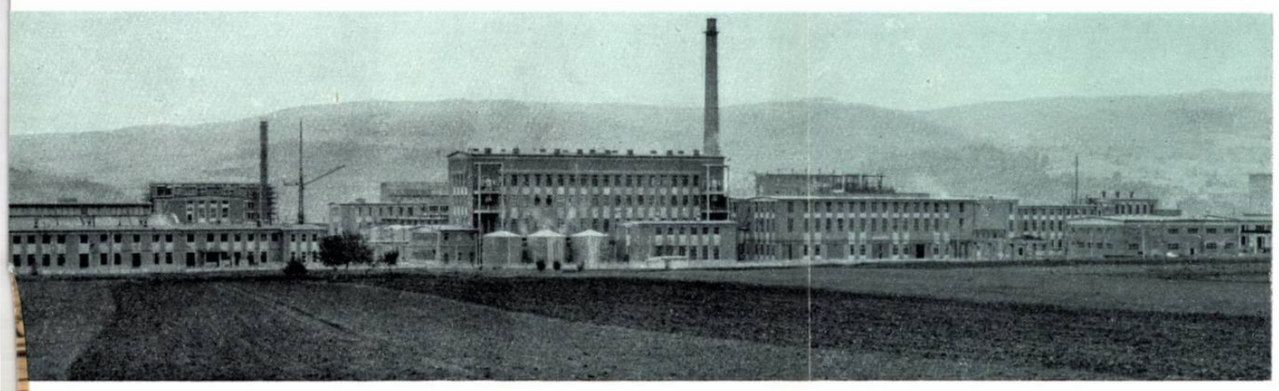
În tabela 3 sînt arătați cîțiva indici comparativi ai celor două procedee.

Din cele de mai sus rezultă că procedeul de fabricare a α-metilstirenului prin dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului în reactor adiabatic este superior, atît din punct de vedere tehnic, cît și economic, procedeului de obținere a α-metilstirenului prin oxidarea izopropilbenzenului, motiv pentru care acest procedeu a fost adoptat la realizarea instalației de α-metilstiren din cadrul Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice de la Onești.

Tabela 3

Indici de comparație	Procedeul prin dehidrogenare	Procedeul prin oxidare
Numărul de faze principale pentru obținerea produsului brut	1	3
Temperatura în reactorul de dehidrogenare, °C	600	—
Temperatura în reactorul de oxidare, °C	—	110—125
Presiunea în reactor	atmosferică	atmosferică
Conversia izopropilbenzenului la dehidrogenare, % greutate	42—45	—
Cantitatea de hidroperoxid de izopropilbenzen în masa oxidată, % greutate	—	25—30
Consum catalizator la dehidrogenare, kg/t produs finit	3	—
Consum catalizator la descompunerea hidroperoxidului de izopropilbenzen, mol/mol	—	0,4:1

Combinatul chimic Borzești — vedere parțială.



OBȚINEREA SUPERFOSFATULUI CONCENTRAT DIN ROCA FOSFATICĂ DIN R. D. VIETNAM

E. Ionescu și Laurența Cristescu

Pentru a se realiza mărirea producției agricole prevăzută în Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. va spori mult în următorii ani consumul de îngrășăminte chimice. Deoarece unul dintre considerentele economice importante la folosirea intensivă a îngrășămintelor chimice este reducerea cheltuielilor de transport, depozitare și introducere în sol, se prevede dezvoltarea unei producții însemnate de îngrășăminte concentrate, printre care și a superfosfatului concentrat. *

Concentrația în P_2O_5 asimilabil de 45—46% a acestui îngrășămînt, mai mare de circa 2,5 ori decît aceea a superfosfatului obișnuit, îl face deosebit de valoros din acest punct de vedere. Alte avantaje tehnice și economice ale superfosfatului concentrat sînt:

— tehnologia de fabricație relativ simplă, comparabilă cu aceea a superfosfatului simplu;

— consumul de acid fosforic raportat la tona de P_2O_5 asimilabil mai mic decît pentru fosfații de amoniu;

— posibilitatea folosirii sale pentru obținerea de îngrășăminte mixte, cu rapoarte variabile între elementele nutritive N : P : K și cu concentrații ridicate.

Lucrările efectuate la ICECHIM pentru obținerea superfosfatului concentrat — lucrări ale căror rezultate sînt prezentate în acest articol — au avut ca obiect studiul comportării rocii fosfatice din R. D. Vietnam în acest proces de fabricație.

Această materie primă folosită de puțin timp în R.P.R. pentru obținerea îngrășămintelor cu fosfor este o apatită cu conținut de impurități mai mare, în special de fier și aluminiu, decît al concentratului de apatită din Kola și are un conținut neglijabil de carbonați, față de fosfații proveniți din Africa de nord. Comportarea oarecum diferită a fosfaților din R. D. Vietnam la obținerea superfosfatului obișnuit s-a atribuit acestei diferențe de compoziție chimică, așa cum s-a arătat într-un articol precedent [1]. Cercetările s-au extins și asupra studiului comportării acidului fosforic obținut pe cale umedă din fosfat din R. D. Vietnam.

★

Fabricația superfosfatului concentrat, inițiată în Germania și Anglia, s-a dezvoltat îndeosebi în S.U.A., mai mult după al doilea război mondial, în legătură cu utilizarea în largă măsură a îngrășămintelor mixte, în a căror compoziție acesta intră în mod obișnuit. Economicitatea folosirii acestui produs este condiționată în primul rînd de distanțele de transport și de costul acidului fosforic folosit pentru obținerea sa. De aceea, în timp ce în S.U.A. raportul producției de superfosfat concentrat față de cel obișnuit era de 1 : 3 în anul 1958, în Europa acest raport era de numai 1 : 8 [2]. Aceleași considerente au determinat ca și în țările socialiste această fabricație să nu fie introdusă pînă în prezent, deși baza teoretică și tehnologia procesului au fost încă de mult studiate. Marea dezvoltare a consumului de îngrășăminte prevăzută în viitor cît și îmbunătățirea tehnologiilor clasice realizată în aceste țări în ultimul timp au făcut să se ia în considerație o producție importantă de superfosfat concentrat în anii care urmează [3].

Reacția principală care are loc la descompunerea fosfaților naturali cu acid fosforic este:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF. \quad \textbf{(a)}$$

Acidul fluorhidric rezultat reacționează mai departe cu silicea prezentă, formînd tetrafluorură volatilă. De asemenea, carbonatul de calciu din materia primă și o parte dintre impuritățile de fier

* În acest articol se folosește termenul de superfosfat concentrat pentru produsul denumit în alte țări superfosfat dublu sau triplu.

și aluminiu prezente reacționează, formînd fosfați solubili în apă sau în citrat de amoniu, cu un consum corespunzător de acid fosforic.

Reacția chimică (a) decurge într-un mediu eterogen, faza solidă compusă din fosfatul monocalcic sau dicalcic cristalizînd încă de la începutul reacției, datorită micii solubilități a acestor compuși în acidul fosforic.

De aceea, descompunerea fosfaților naturali cu acid fosforic și soluții saturate cu fosfați ale acidului fosforic a fost studiată din punct de vedere fizico-chimic de către numeroși cercetători sovietici [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Aceste studii au elucidat o serie de probleme legate de cinetica de reacție, ca: dependența vitezei de dizolvare de concentrația, temperatura și gradul de neutralizare a acidului, de condițiile de temperatură în timpul descompunerii, de raportul solid-lichid în produs etc., la folosirea concentratului de apatită și a fosforitului de Kara Tau.

Cercetări tehnologice s-au făcut în S.U.A. pentru precizarea parametrilor de fabricație la folosirea fosfaților de Florida și Tennessee cu acid fosforic obținut electrotermic și pe cale umedă [2, 11, 12, 13].

Tehnologiile aplicate în prezent se pot clasifica în două grupe:

a) folosind acid concentrat, după schema de fabricație a superfosfatului obișnuit;

b) folosind acid de concentrație medie, prin descompunerea fosfatului la cald, cu adaos de produs finit, urmată de granulare și uscare (metoda cu pulpe care nu se întăresc).

Prima grupă de metode se aplică la toate materiile prime fosfatice, în timp ce grupa a doua nu se aplică la apatită [5, 8].

Încercările efectuate de autori prin metodele (*b*) au fost limitate; rezultatele obținute au fost necorespunzătoare din punctul de vedere al gradului de descompunere, în concordanță cu cele stabilite pentru apatita din Kola. Cercetările ulterioare s-au axat deci pe aplicarea tehnologiei care utilizează acid fosforic concentrat.

Lucrări experimentale

Încercările au avut un caracter tehnologic, urmărindu-se influența următorilor factori asupra gradului de descompunere și calității produsului: concentrația, temperatura și rația de acid (părți P_2O_5 liber în acid pentru 100 părți fosfat). Rația de acid X s-a calculat în funcție de compoziția materiei prime fosfatice, prin formula:

$$X = \frac{D.\ 2{,}33\,(P_2O_{5\text{rocă fosfatică}}) + 3{,}23\,(CO_2)}{(P_2O_{5\text{ vol.}})} \qquad (b)$$

în care:

D — este raportul între rația folosită și rația stoechiometrică;

CO_2 — conținutul de CO_2 din calcar sau din roca fosfatică, %;

$(P_2O_{5\text{ vol.}})$ — conținutul de P_2O_5 liber în acidul fosforic. %,

S-au urmărit, de asemenea, influența purității acidului, temperatura de coacere și maturizare, durata de maturizare. S-au efectuat probe comparative cu rocă din R. D. Vietnam și concentrat de apatită din Kola, precum și probe cu adaos de carbonat de calciu și agenți tensioactivi neionici, pentru obținerea unui produs cu calități fizice îmbunătățite.

Modul de lucru. Probele s-au făcut discontinuu, introducîndu-se într-un balon de sticlă de 250 ml acidul necesar, care s-a adus la temperatura propusă și adăugîndu-se treptat roca fosfatică timp de 1 min, sub agitare mecanică.

Agitarea s-a continuat încă 4 min pentru omogenizarea perfectă a amestecului, după care pulpa s-a trecut, înainte de întărire, în borcane de sticlă cu dop găurit, pentru a se micșora evaporarea apei din produs. Acestea s-au menținut timp de 60 min în etuvă, la o temperatură de 90°C, pentru coacere. Borcanele cu probe s-au trecut apoi într-un termostat, la o temperatură de 45°C sau la temperatura camerei, pentru maturizare, timp de 30 zile.

S-a efectuat analiza produsului la 1, 5, 10, 15 și 30 zile de maturizare, calculîndu-se gradul de descompunere K, după formula:

$$K = 100 - \frac{[(P_2O_{5\text{ total}}) - (P_2O_{5\text{ asim.}})] \cdot A \cdot 100}{P_2O_{5\text{ rocă}}}, \qquad (c)$$

în care:

$P_2O_{5\text{ total}}$ este conținutul de P_2O_5 total în superfosfat, %;

$P_2O_{5\text{ asim.}}$ — conținutul de P_2O_5 asimilabil (solubil în citrat de amoniu) în superfosfat, %;

$P_2O_{5\text{ rocă}}$ — conținutul de P_2O_5 în roca fosfatică, %;

A — randamentul în superfosfat (părți superfosfat obținut dintr-o parte de rocă fosfatică).

Randamentul în superfosfat A s-a calculat din relația:

$$X = [(P_2O_{5\text{ total}}) \cdot A - (P_2O_{5\text{ rocă}}) - 3{,}23\,(CO_2)]\frac{P_2O_{5\text{ vol.}}}{P_2O_{5\text{ grav.}}}, \qquad (d)$$

în care:

X este rația de acid, exprimată în părți greutate P_2O_5 liber în acidul fosforic folosit pentru 100 părți în greutate rocă fosfatică,;

(CO_2) — conținutul de CO_2 în roca fosfatică, %;

$P_2O_{5\text{ vol.}}$ — conținutul de P_2O_5 liber determinat volumetric în acidul fosforic, %;

$P_2O_{5\text{ grav.}}$ — conținutul de P_2O_5 total determinat gravimetric în acidul fosforic, %;

$P_2O_{5\text{ total}}$, A, $P_2O_{5\text{ rocă}}$ au aceeași semnificație ca în formula (c).

S-a calculat și randamentul în P_2O_5 asimilabil:

$$\eta_i = \frac{P_2O_{5\text{ asim.}}}{P_2O_{5\text{ total}}} \cdot 100,$$

considerînd că acest factor este reprezentativ pentru calitatea produsului.

În încercările făcute cu adaosuri pentru îmbunătățirea calităților fizice s-a adăugat la pulpa de superfosfat calcar măcinat după o agitare de 3 min a acidului cu fosfatul, continuînd agitarea încă 2 min; agentul tensioactiv s-a adăugat de la început în acid. La unele încercări s-a determinat degajarea compușilor de fluor pe baza dozării acestui element în materia primă și produs, în diferite stadii ale procesului.

Materii prime. Materiile prime folosite au fost roca fosfatică din R. D. Vietnam, concentratul de apatită din Kola, acidul fosforic p.a., acidul fosforic obținut pe cale umedă din fosforit din R. D. Vietnam, acidul fosforic electrotermic. Compoziția chimică și granulometrică a materiei prime se prezintă în tabela 1.

Pentru a stabili efectul impurităților din acidul fosforic asupra gradului de descompunere a fosfaților, s-au făcut încercări cu acidul fosforic p.a., în care s-au dizolvat cantități variabile de CaO, Fe_2O_3 și Al_2O_3.

De asemenea, s-a folosit acidul fosforic de diferite concentrații din fosfat din R. D. Vietnam, pentru a stabili variația gradului de descompunere a fosfatului în funcție de concentrația acidului.

Rezultatele obținute. Condițiile de lucru și rezultatele obținute în încercările de laborator sînt prezentate în tabelele și figurile următoare. Astfel, în tabela 2 și figurile 1, 2, 3 și 4 se prezintă comparativ gradul de descompunere a concentratului de apatită din Kola și a rocii fosfatice din R. D. Vietnam și randamentul în P_2O_5 asimilabil, la atacul acestora cu acid fosforic electrotermic (51,8% P_2O_5 vol.) și acid fosforic obținut pe cale umedă din fosforit din R. D. Vietnam (52,67% P_2O_5 vol.).

Din datele prezentate se constată că gradul de descompunere K al rocii fosfatice din R. D. Vietnam este cu puțin superior celui al apatitei din Kola, în cazul folosirii ambilor acizi. Gradul de descompunere al ambilor fosfați este mult mai mare în cazul folosirii acidului fosforic electrotermic decît al acidului obținut

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI GRANULOMETRICĂ A MATERIEI PRIME

Fosfați naturali	Compoziția chimică, % P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CO_2	F	SiO_2	Analiza granulometrică sita, mm + 0,15	— 0,06
Rocă fosfatică din R. D. Vietnam	34,85	45,15	0,33	1,73	2,37	0,42	0,95	2,94	8,60	1,5	90
Concentrat de apatită din Kola	39,05	50,48	0,68	0,81	0,90	—	—	3,15	1,88	7,5	42,7

Acid fosforic	$P_2O_{5grav.}$	$P_2O_{5vol.}$	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	—	F
a) pentru analize	54,05	54,3						
b) electrotermic	53,8	51,8						
c) din fosforit din R. D. Vietnam	58,2	53,3	0,2	0,05	1,44	0,74	—	0,37

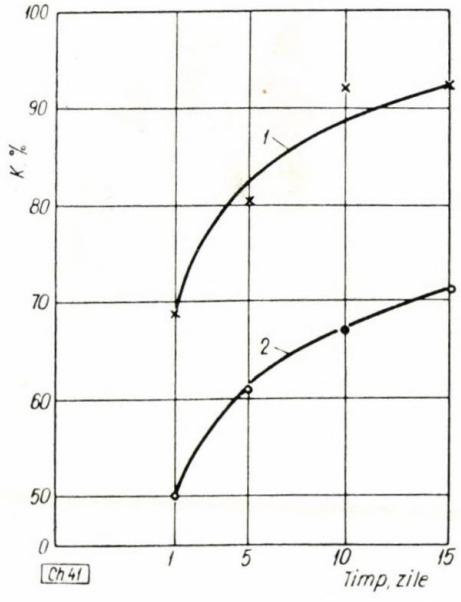


Fig. 1

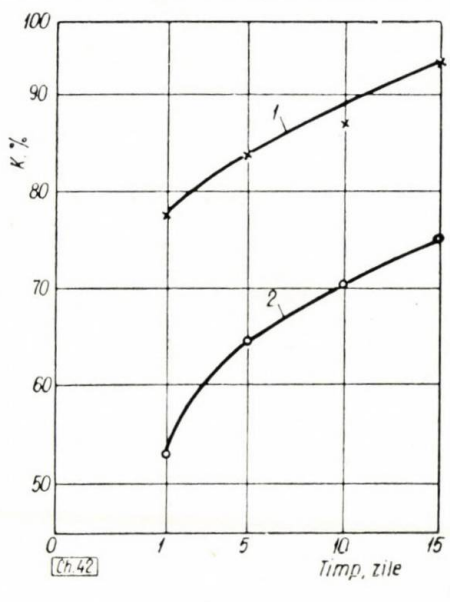


Fig. 2

Fig. 1. Variația gradului de descompunere K în timp la atacul apatitei din Kola: *1* — H_3PO_4 termic, concentrația 51,8% P_2O_5 liber; $D = 1,1$; *2* — H_3PO_4 extras din rocă din Vietnam, concentrația 52,6% P_2O_5 liber; $D = 1,1$.

Fig. 2. Variația gradului de descompunere K în timp la atacul rocii din Vietnam cu H_3PO_4 termic și H_3PO_4 extras din rocă din Vietnam: *1* — H_3PO_4 termic, concentrația 51,8% P_2O_5 liber; $D = 1,1$; *2* — H_3PO_4 preparat, concentrația 52,6% P_2O_5 liber; $D = 1,1$.

pe cale umedă din fosforită din R. D. Vietnam, în intervalul de maturizare de 1—15 zile.

Alte probe efectuate ulterior au arătat o creştere a lui K prin mărirea timpului de maturizare, fără a se atinge totuşi valorile obţinute cu acid fosforic electrotermic.

Atribuindu-se aceste rezultate impurificării diferite a acizilor cu fosfaţi solubili — în prezenţa cărora concentraţia ionilor de hidrogen, principalul factor care determină viteza de descompunere, este diminuată — s-au efectuat o serie de încercări cu acid fosforic p.a., impurificat cu diferite adaosuri de CaO, Fe_2O_3 şi Al_2O_3 pentru verificarea acestei presupuneri. Rezultatele obţinute se prezintă în tabela 3 şi figurile 5, 6 şi 7, din care se pot trage următoarele concluzii:

a) Impurificarea cu fier, în proporţia în care acesta este conţinut în acidul fosforic obţinut pe cale umedă, nu modifică mult gradul de descompunere.

b) Impurificarea cu aluminiu micşorează mai mult gradul de descompunere decît impurificarea cu fier.

c) Gradul de descompunere scade cu mărirea proporţiei de impurităţi.

Deoarece concentraţia în acid fosforic liber ($P_2O_{5vol.}$) a variat de la o încercare la alta, aceste concluzii trebuie privite sub raport calitativ.

Trebuie să se sublinieze faptul că, după un timp de maturizare prelungit la 1,5—2 luni, gradele de descompunere au atins la aceste probe valori comparabile cu cele obţinute după o maturizare de 15 zile a probei cu acid fosforic electrotermic şi cu cele obţinute cu rocă fosfatică de Tennessee şi acid fosforic electrotermic [12].

În încercările care au urmat, efectuate numai cu roca fosfatică din R. D. Vietnam şi acid fosforic provenit din aceeaşi materie primă, s-a urmărit dependenţa gradului de descompunere de raţia, concentraţia şi temperatura acidului. Astfel, în tabela 4 şi figurile

Tabela 2

VARIAŢIA LUI K ŞI η LA DESCOMPUNEREA APATITEI DIN KOLA ŞI A ROCII FOSFATICE DIN R. D. VIETNAM CU ACID FOSFORIC

Nr. probei	Proveniența acidului	Proveniența rocii fosfatice	Condiţiile de preparare						Zile după preparare							
			D	Concentraţia acidului, %		Temperatura acidului, °C	Temperatura de coacere, °C	Temperatura de maturizare, °C	1		5		10		15	
				$P_2O_{5vol.}$	$P_2O_{5grav.}$				%							
									K	η	K	η	K	η	K	η
1	Electrotermic	Apatită din Kola	1,1	51,8	53,8	55	90	45	68	92	80,3	95	91,8	97,7	91,8	97,7
2	Preparat din rocă din R. D. Vietnam	Apatită din Kola	1,1	52,6	58,8	55	90	45	50,5	87	60,4	89	66,6	91	70,9	92,9
3	Electrotermic	Rocă din R. D. Vietnam	1,1	51,8	53,8	55	90	45	77,3	94	83,6	95,5	87,2	96,6	96,4	98,9
4	Preparat din rocă din R. D. Vietnam	Rocă din R. D. Vietnam	1,1	52,6	58,8	55	90	45	52,7	87,7	64,7	92	70,55	92,3	75,2	93,5

Fig. 3. Variaţia randamentului în P_2O_5 asimilabil la descompunerea apatitei în timp la atacul cu H_3PO_4 electrotermic şi H_3PO_4 extras din rocă din Vietnam:

1 — H_3PO_4 termic, concentraţia 51,8% P_2O_5 liber; D = 1,1; *2* — H_3PO_4 preparat, concentraţia 52,6% P_2O_5 liber; D = 1,1.

Fig. 4. Variaţia randamentului în P_2O_5 asimilabil la descompunerea rocii din Vietnam în timp la atacul cu H_3PO_4 electrotermic şi H_3PO_4 extras din rocă din Vietnam:

1 — H_3PO_4 termic, concentraţia 51,8% P_2O_5 liber; *2* — H_3PO_4 preparat, concentraţia 52,6% P_2O_5 liber.

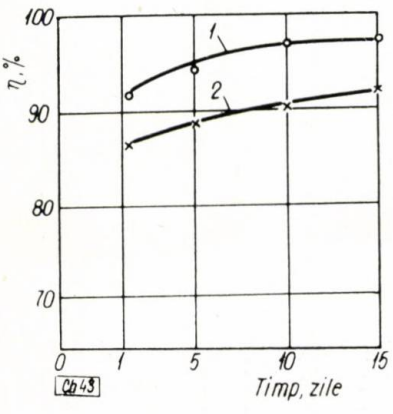


Fig. 3

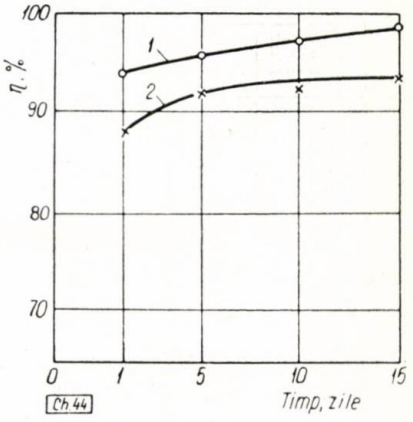


Fig. 4

8 și 9 se prezintă dependența lui K și η de concentrația acidului folosit, exprimată în $P_2O_{5\,vol.}$

Se constată că rezultatele optime s-au obținut la rația de acid 88 (1,05 față de stoechiometric), pentru o concentrație de 53,3% $P_2O_{5\,vol.}$. K a scăzut pe măsură ce s-a folosit acid fosforic mai diluat.

chiometrică nu a dus, după 15 zile de maturizare, la valori mai ridicate pentru K; în schimb, produsul a rămas cu o cantitate corespunzător mărită de acid fosforic liber. În cazul folosirii unei rații de 0,95 față de cea stoechiometrică, K a rămas net inferior.

Tabela 3

VARIAȚIA LUI K ȘI η LA DESCOMPUNEREA ROCII DIN R. D. VIETNAM CU H_3PO_4 p.a. IMPURIFICAT CU CaO, Fe_2O_3 și Al_2O_3

Nr. probei	P_2O_5 în acid, %		Impurități adăugate, %			Zile după preparare					
						1		5		10	
	volumetric	gravimetric	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	%					
						K	η	K	η	K	η
1	53,6	53,8	—	—	—	72,2	92	78,3	94	80,6	94
2	50,79	56,7	0,25	—	1,25	68	91	68,4	92	74,4	92,7
3	54,2	55,4	0,25	1,0	—	66,8	90	76,8	92,7	78,2	94
4	53,2	54,8	0,25	2,0	—	73,0	92,2	75,6	92,7	77,8	93,7
5	54,5	58,3	0,25	2,0	1,25	70,4	92	—	—	76,7	93,6
6	53,2	57,3	0,25	2,0	2,50	64,4	90	70,4	91,9	70,8	92,5

Observație. Condițiile de preparare sînt identice celor menționate în tabela 2.

Tabela 4

VARIAȚIA LUI K ȘI η LA DESCOMPUNEREA ROCII DIN R. D. VIETNAM CU ACID FOSFORIC DE DIFERITE CONCENTRAȚII

Nr. probei	Concentrația acidului, %		D	Zile după preparare							
				1		5		10		15	
	P_2O_5 volumetric	P_2O_5 gravimetric		%							
				K	η	K	η	K	η	K	η
1	53,3	58,2	1,05	67,3	91,5	71,4	93	70,1	92	80,95	94,9
2	52,6	58,8	1,05	52,7	87,7	64,7	92	70,55	92,3	75,2	93,5
3	49,7	53,2	1,05	67	90	68,2	90,5	67,2	90	70,4	92,1
4	48,66	50,8	1,05	59	88,3	61,6	89	66,3	90,9	66,3	91
5	46,6	49,6	1,05	54,7	88	57,9	89	62,4	90	63,7	90

Observație. Condițiile de preparare sînt identice celor menționate în tabela 2.

Tabela 5

VARIAȚIA LUI K ȘI η LA DESCOMPUNEREA ROCII DIN R. D. VIETNAM CU ACID FOSFORIC LA DIVERSE RAȚII DE ACID

Nr. probei	Concentrația acidului, %		D	Zile după preparare							
				1		5		10		15	
	P_2O_5 volumetric	P_2O_5 gravimetric		%							
				K	η	K	η	K	η	K	η
1	53,3	58,2	0,95	62,8	89,5	71,3	92	69,1	91,3	70,4	91,8
2	53,3	58,2	1,00	65,0	90,5	70,4	91,5	70,1	92	80,8	94,5
3	53,3	58,2	1,05	67,3	91,5	71,4	93	70,1	92	80,95	94,9
4	53,3	58,2	1,10	62,0	90,5	77,8	94,3	76,2	94	82,8	94,9

Observație. Celelalte condiții de preparare sînt identice celor menționate în tabela 2.

Considerînd concentrația optimă în jurul a 53%, s-a stabilit prin încercările prezentate în tabela 5 și figurile 10 și 11 că rația de acid optim pentru un acid de concentrația 53,3% $P_2O_{5\,vol.}$ este cea stoechiometrică (84 părți P_2O_5 la 100 părți fosfat). Creșterea rației folosite pînă la 1,1 față de cea stoe-

Folosind indicațiile din literatura de specialitate [12] care recomandau folosirea unor temperaturi scăzute de atac, de coacere și de maturizare, s-au efectuat încercările la diferite temperaturi ale acidului, precum și ale fazelor de coacere și maturizare. În tabela 6 și figurile 12 și 13 se arată variația lui K și η

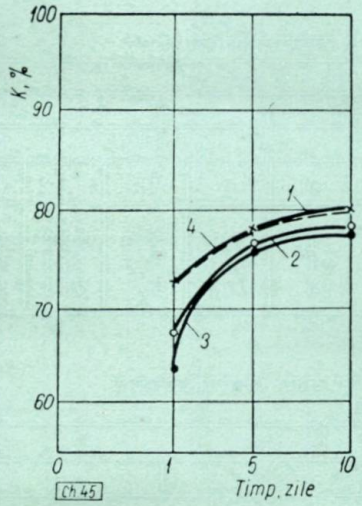


Fig. 5. Variaţia gradului de descompunere în timp a rocii din Vietnam cu H_3PO_4 p.a. şi H_3PO_4 impurificat cu Fe_2O_3; $D = 0,97$:

1 — H_3PO_4 p.a., concentraţia 54,3% P_2O_5 liber; *2* — H_3PO_4 p.a. + 0,25% CaO + 1% Fe_2O_3; concentraţia 54,2% P_2O_5 liber; *3* — H_3PO_4 p.a. + 0,25% CaO + 2% Fe_2O_3; concentraţia 53,2% P_2O_5 liber; *4* — H_3PO_4 p.a. + 2,50% CaO.

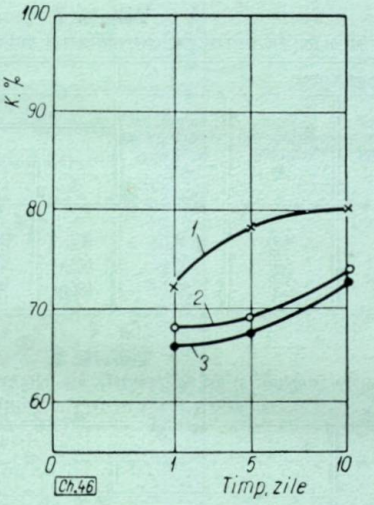


Fig. 6. Variaţia gradului de descompunere a rocii din Vietnam în timp la atacul cu H_3PO_4 p.a. impurificat cu Al_2O_3; $D = 0,97$:

1 — H_3PO_4 p.a., concentraţia 54,3% P_2O_5 liber; *2* — H_3PO_4 p.a. + 0,25% CaO + 1,25% Al_2O_3; concentraţia 50,79% P_2O_5 liber; *3* — H_3PO_4 p.a. + 0,25% CaO + 2,5% Al_2O_3; concentraţia 49,47% P_2O_5 liber.

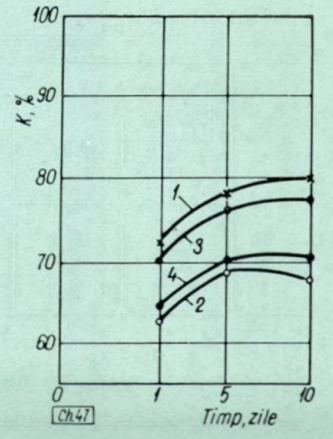
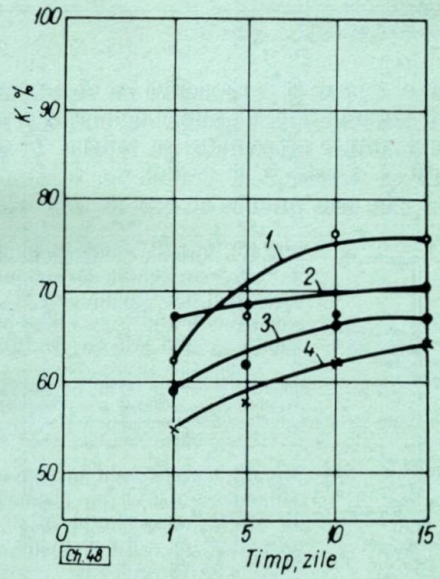


Fig. 7. Variaţia gradului de descompunere a rocii din Vietnam în timp la atacul cu H_3PO_4 p.a. impurificat cu Fe_2O_3 şi Al_2O_3; $D = 0,97$:

1 — H_3PO_4 p.a., concentraţia 54,3% P_2O_5 liber; *2* — H_3PO_4 p.a. + 0,25% CaO + 1% Fe_2O_3 + 2,5% Al_2O_3; concentraţia 53,5% P_2O_5; *3* — H_3PO_4 p.a. + 0,25% CaO + 2% Fe_2O_3 + 1,25% Al_2O_3; concentraţia 54,5% P_2O_5; *4* — H_3PO_4 p.a + 0,25% CaO + 2% Fe_2O_3 + 2,5% Al_2O_3; concentraţia 53,2% P_2O_5.



←

Fig. 8. Variaţia gradului de descompunere *K* în timp la atacul rocii din Vietnam cu H_3PO_4 extras din rocă din Vietnam de diferite concentraţii; $D = 1,05$:

1 — H_3PO_4, concentraţia 52,6% P_2O_5 liber; *2* — H_3PO_4, concentraţia 49,7% P_2O_5 liber; *3* — H_3PO_4, concentraţia 48,66% P_2O_5 liber; *4* — H_3PO_4, concentraţia 46,6% P_2O_5 liber.

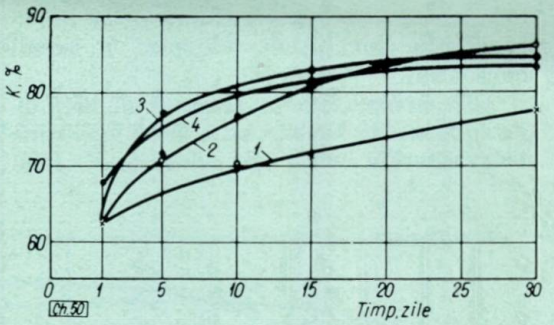


Fig. 10. Variaţia gradului de descompunere a rocii din Vietnam în timp cu H_4PO_4 extras din rocă din Vietnam, la diverse raţii; concentratia acidului 53,3% P_2O_5 liber:

1 — $D = 0,95$; *2* — $D = 1,0$; *3* — $D = 1,05$; *4* — $D = 1,10$.

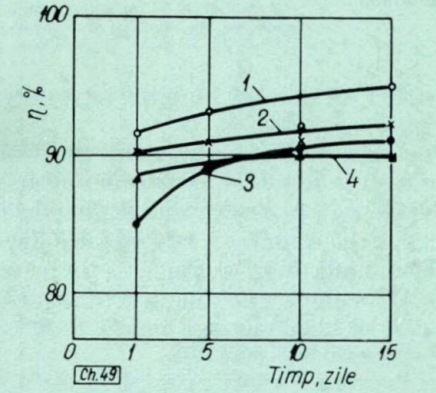


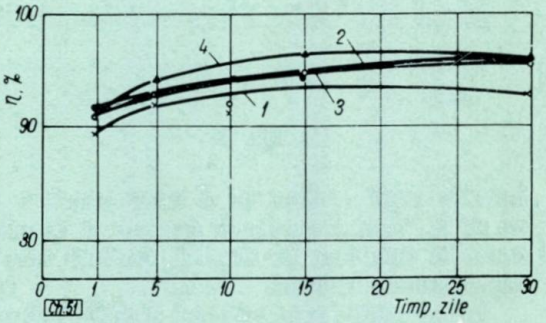
Fig. 9. Variaţia randamentului de descompunere a rocii din Vietnam în timp cu H_3PO_4 extras din rocă din Vietnam de diverse concentraţii; $D = 1,05$:

1 — H_3PO_4, concentraţia 52,6% P_2O_5 liber; *2* — H_3PO_4, concentraţia 49,7% P_2O_5 liber; *3* — H_3PO_4, concentraţia 48,66% P_2O_5 liber; *4* — H_3PO_4, concentraţia 46,6% P_2O_5 liber.

→

Fig. 11. Variaţia randamentului în P_2O_5 asimilabil la atacul rocii din Vietnam în timp cu H_3PO_4 de concentraţia 53,3% P_2O_5 liber la diverse raţii:

1 — $D = 0,95$; *2* — $D = 1,0$; *3* — $D = 1,05$; *4* — $D = 1,10$.



→

Fig. 12. Variaţia gradului de descompunere al rocii din Vietnam cu H_3PO_4, concentraţia 53,3% P_2O_5 liber, în diferite condiţii de lucru; $D = 1,0$:

1 — temperatura acidului 55°C; temperatura de coacere 25°C; temperatura de maturizare 25°C; *2* — temperatura acidului 25°C; temperatura de coacere 25°C; temperatura de maturizare 25°C.

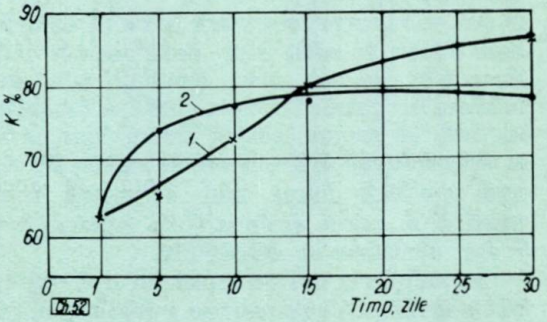


Tabela 6

VARIAȚIA LUI K ȘI η ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE PREPARARE A SUPERFOSFATULUI

Nr. probei	Condiții de preparare					Zile după preparare							
						1		5		10		15	
	Concentrația acidului, %	D	Temperatura acidului, °C	Temperatura de coacere, °C	Temperatura de maturizare, °C	%							
						K	η	K	η	K	η	K	η
1	53,3	1,0	55	90	45	65	90,5	70,4	91,5	70,1	92,0	80,8	94,5
2	53,3	1,0	55	25	25	62,4	90	65,6	91	72,3	92,6	80,4	94,5
3	53,3	1,0	25	25	25	62,4	90	73,6	93	77,5	94	78,3	94,3

Tabela 7

VARIAȚIA LUI K ȘI η ÎN FUNCȚIE DE ADAOSUL DE INGREDIENȚI ÎN VEDEREA ÎMBUNĂTĂȚIRII CALITĂȚILOR FIZICE ALE SUPERFOSFATULUI

Nr. probei	Ingredienți		Zile după preparare							
			1		5		10		15	
	$CaCO_3$, %	Agent tensioactiv, %	%							
			K	η	K	η	K	η	K	η
1	fără ingredienți		65	90,5	70,4	91,5	70,1	91,5	80,8	94,5
2	3	—	68	90,5	—	—	75,6	93,5	82,3	95,04
3	—	0,02	68,8	92	75,8	93,5	81,3	95	81,3	95

Observație. Concentrația acidului și celelalte condiții de preparare sînt identice celor menționate în tabela 6, proba 1.

la diferite condiții de preparare a superfosfatului concentrat.

Din aceste date se constată că deși la început descompunerea decurge cu o viteză mai mare în cazul temperaturilor mici ale acidului, K final rămîne inferior celui obținut la o temperatură a acidului de 55°C. Temperaturile de coacere și de maturizare coborîte duc însă în final la aceleași rezultate cu temperaturile ridicate.

În încercările următoare s-a urmărit îmbunătățirea calităților fizice ale produsului — friabilitatea și porozitatea — în scopul eliminării tendinței de aglomerare. S-au folosit în acest scop două metode indicate în literatură: adaosul unei cantități mici de calcar măcinat în pulpă, în faza finală a malaxării reactanților, în scopul afînării masei, care se întărește în timpul degajării bioxidului de carbon [8], și adaosul unei cantități foarte mici de agenți tensioactivi neionici la acidul fosforic [15]. Agentul tensioactiv a fost sintetizat la ICECHIM.

În ambele cazuri s-a constatat o diminuare sensibilă a tendinței de aglomerare a produsului maturizat. În cazul adaosului de agenți tensioactivi s-a constatat și o prelungire a stadiului fluid al pulpei la amestecare. Din rezultatele analitice prezentate în tabela 7 și figurile 14 și 15 se constată că gradul de descompunere după 15 zile este practic același la cele trei probe, cu deosebirea că adaosul de agent tensioactiv grăbește maturizarea produsului.

Consumul de acid fosforic este mărit în cazul folosirii carbonatului de calciu, în timp ce la folosirea agenților tensioactivi rația de acid rămîne neschimbată.

Din figurile 16 și 17 rezultă că scăderea acidității libere variază cu timpul, după o grupă de curbe cu panta descrescîndă în timp, apropiindu-se asimptotic de zero. Echilibrul se stabilește mai repede în cazul concentrațiilor coborîte ale acidului.

Încercările prin care s-a urmărit gradul de defluorurare al produselor — ale căror rezultate se prezintă în tabela 8 — arată că degajarea fluorului sub forma compușilor lui volatili rămîne inferioară celei de la fabricarea superfosfatului simplu; ea este practic nulă la faza de malaxare și nu depinde de temperatura de coacere, dar este influențată de depresiunea din reactor.

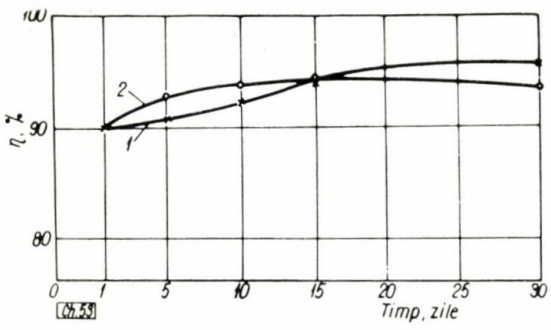


Fig. 13

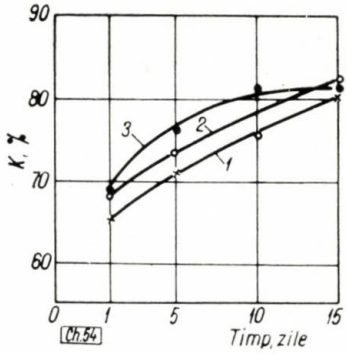


Fig. 14

Fig. 13. Variația randamentului în P_2O_5 asimilabil la descompunerea rocii din Vietnam cu H_3PO_4, concentrația 53,3% P_2O_5 liber în diferite condiții de lucru; D=1,0: *1* — temperatura acidului 55°C; temperatura de coacere 25°C; temperatura de maturizare 25°C; *2* — temperatura acidului 25°C; temperatura de coacere 25°C; temperatura de maturizare 25°C.

Fig. 14. Variația gradului de descompunere a rocii din Vietnam cu H_3PO_4, concentrația 53,3% P_2O_5 liber, D = 1,0 și cu adaos de ingredienți: *1* — fără adaos de ingredienți; *2* — cu adaos de 3% $CaCO_3$; *3* — cu adaos de 0,02% agent tensioactiv.

O altă fază tehnologică a fost neutralizarea acidității libere a produsului finit maturizat, în scopul aducerii acesteia la sub 2%.

Produsul maturizat a fost neutralizat cu calcar măcinat, cu granulația de 6% peste 0,15 mm și

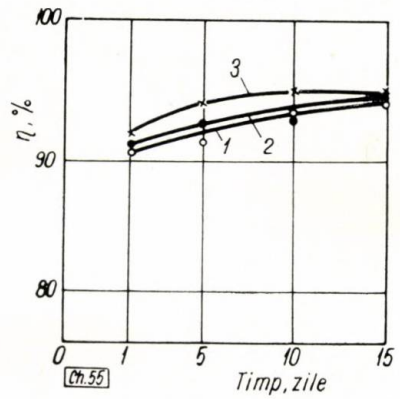


Fig. 15. Variația randamentului în P_2O_5 asimilabil la descompunerea rocii din Vietnam cu H_3PO_4, concentrația 53,3% P_2O_5 liber, cu adaosuri de ingredienți:

1 — fără adaos de ingredienți; *2* — cu adaos de 3% $CaCO_3$; *3* — cu adaos de 0,02% agent tensioactiv.

13,5% peste 0,09 mm și cu un conținut de 90% carbonat de calciu luat în proporția necesară neutralizării acidității libere la 0, respectiv 1% P_2O_5. Din tabela 9 rezultă că neutralizarea cu calcar decurge rapid, echilibrul obținîndu-se practic la două zile după amestecare, cu un grad de descompunere a calcarului de 75%.

Trebuie subliniat că prin neutralizarea excesului de aciditate liberă nu are loc retrogradarea formelor

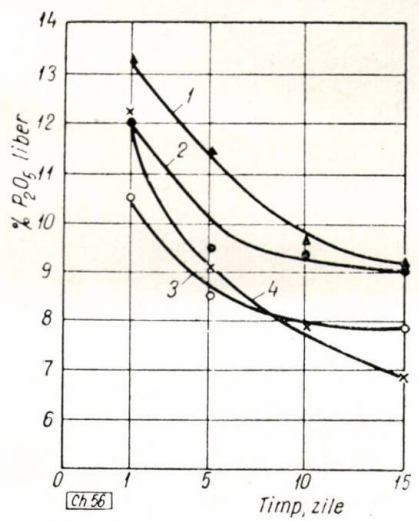


Fig. 16. Variația conținutului de P_2O_5 liber din superfosfatul concentrat preparat cu H_3PO_4 de diverse concentrații; $D=1,05$:

1 — H_3PO_4, concentrația 46,6% P_2O_5, liber; *2* — H_3PO_4, concentrația 48,6% P_2O_5 liber; *3* — H_3PO_4, concentrația 49,7% P_2O_5 liber; *4* — H_3PO_4, concentrația 52,6% P_2O_5 liber.

de P_2O_5 asimilabil și se retrogradează foarte puțin formele solubile în apă.

În afara factorilor prezentați, descompunerea fosfaților naturali cu acid fosforic este dependentă de raportul solid/lichid în superfosfatul triplu. Această reacție fiind topochimică complexă, contactul între faza lichidă acidă și roca fosfatică nereacționată este îngreunat la o creștere mare a acestui raport. Acest raport se mărește pe măsură ce decurge reacția, datorită creșterii cantității de fosfat monocalcic care cristalizează din soluțiile saturate. Raportul optim în faza inițială a procesului are valori cuprinse între 1,5 și 2,0% [6]. În continuare se prezintă calculul raportului S/L pentru două cazuri, pe baza analizei grafice a sistemului $P_2O_5 - CaO - H_2O$.

Raportul S/L se determină după formula:

$$S/L = \frac{\frac{100}{100-w}(98,3+126,2\,D)\frac{\alpha}{1-\alpha}+(100-K)}{\frac{100}{100-w}(98,3+126,2\,D)-(100-K)}, \quad \text{(e)}$$

în care:

D este raportul dintre rația de acid reală și cea stoechiometrică;

K — gradul de descompunere, %;

α — fracțiunea cristalelor de fosfat monocalcic din partea descompusă a complexului fazic (adică apa, acidul fosforic și fosfatul monocalcic din sistem);

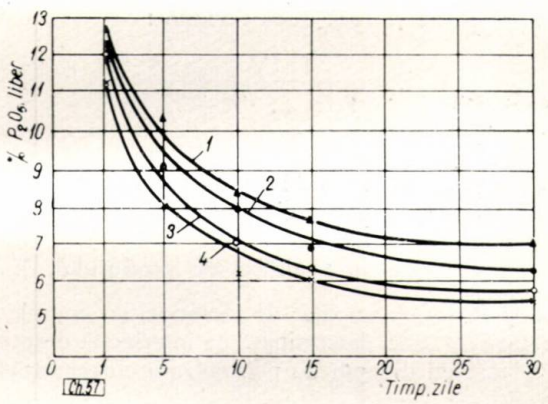


Fig. 17. Variația conținutului de P_2O_5 liber în superfosfatul concentrat preparat cu diverse rații de acid:

1 — $D = 1,10$; *2* — $D = 1,05$; *3* — $D = 1,0$; *4* — $D = 0,95$.

w — umiditatea produsului, în procente, calculată după formula:

$$w = \frac{72,4 - P_2O_{5\,grav.}}{0,724 - 0,0078\,(P_2O_{5\,grav.})},$$

în care $P_2O_{5\,grav.}$ este conținutul de P_2O_5 total, determinat gravimetric, în acidul fosforic, %.

α se determină grafic, în modul indicat în figura 19, care reprezintă o porțiune a diagramei izotermelor de solubilitate în sistemul $P_2O_5 - CaO - H_2O$, corespunzătoare soluțiilor saturate în echilibru cu fosfatul monocalcic $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Este posibilă reprezentarea fiecărei compoziții din sistem; astfel, punctul S reprezintă hidroxil-apatita, iar punctul A reprezintă fosfatul monocalcic monohidratat. Pe o dreaptă paralelă cu axa absciselor se reprezintă Z, gradul de neutralizare a primului ion de hidrogen al acidului fosforic, care variază de la 0 la 100 %, între ordonată și punctul A. Soluțiile cu același grad de neutralizare Z pentru diferite concentrații ale sistemului sînt reprezentate prin dreptele duse prin origine și punctele corespunzătoare ale axei Z.

Determinarea punctului figurativ al complexului de fază al unui produs dat se poate face ținînd seamă de următoarele considerente:

a) Compoziția complexului de fază obținut cu un acid de concentrație dată se deplasează pe dreapta de dizolvare dusă prin punctul de pe ordonată care reprezintă concentrația acidului folosit la descompunere și punctul *S*.

$$Z = \frac{333 \cdot 34{,}9 \cdot 65}{34{,}9 \cdot 65 + 72{,}5 \dfrac{84}{0{,}725}} = 71;$$

$$\frac{S}{L} = \frac{\dfrac{100}{100-12}(98{,}3 + 126{,}2 \cdot 1)\,2{,}02 + (100-65)}{\dfrac{100}{100-12}(98{,}3 + 126{,}2 \cdot 1) - (100-65)} = 2{,}50.$$

Tabela 8

PIERDERILE PROCENTUALE DE FLUOR ÎN DIFERITELE FAZE ALE DESCOMPUNERII FOSFATULUI DIN R. D. VIETNAM CU ACID FOSFORIC

Malaxare, cu acid de 55°C	Temperatura de coacere, °C			
	90		25	
	Presiune normală	Vid 60 mm col. Hg	Presiune normală	Vid 60 mm col. Hg
Pierderi *F*, %	15,5	20,5	15,5	20,5

b) Gradul de neutralizare *Z* al complexului de fază se poate calcula după formula:

$$Z = \frac{333\ P_2O_{5\ \text{rocă}} \cdot K}{P_2O_{5\ \text{rocă}} \cdot K + 72{,}5\ x},$$

în care:

$P_2O_{5\ \text{rocă}}$ este conținutul în P_2O_5 al rocii fosfatice, %;
x — rația de acid fosforic, kg H_3PO_4;
K — gradul de descompunere, calculat din datele analitice ale produsului, %.

c) Poziția ocupată de compoziția complexului de fază *M* este determinată de intersecția dreptei de dizolvare cu dreapta de neutralizare corespunzătoare lui *Z*.

Prin trasarea dreptei *AM* și prelungirea ei pînă la izoterma corespunzătoare temperaturii sistemului se obține punctul de intersecție *E*, care reprezintă compoziția fazei lichide a sistemului. Aplicînd regula pîrghiei se determină raportul gravimetric α între cantitatea de fosfat monocalcic cristalizat și complexul de fază, care este egal cu raportul segmentelor $\frac{ME}{AE}$.

Exemplul 1. Datele necesare calculului *S*/*L* pentru proba nr. 2 din tabela 5:

Compoziția acidului: $P_2O_{5\,\text{vol.}} = 53{,}3\%$;
$P_2O_{5\,\text{grav.}} = 58{,}2\%$;

$x = 84$ (în $P_2O_{5\,\text{vol.}}$) și 84/0,725 (în H_3PO_4); $D = 1{,}00$;

$P_2O_{5\ \text{rocă}} = 34{,}9\%$; K (după o zi de la preparare) $= 65\%$.

$$w^* = \frac{72{,}4 - 58{,}2}{0{,}724 - 0{,}0078 \cdot 58{,}2} = 12; \qquad \alpha = \frac{ME}{AE} = \frac{52}{85} = 0{,}67 \text{ (fig. 18)}; \qquad \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{0{,}67}{0{,}33} = 2{,}02;$$

* w determinat analitic = 8,28%; această diferență nu influențează în determinarea raportului *S*/*L*, deoarece w intră în aceeași formă la numitor și la numărător.

Tabela 9

VARIAȚIA ACIDITĂȚII LIBERE A SUPERFOSFATULUI NEUTRALIZAT CU CALCAR

Nr. probei	P_2O_5 liber, %			
	Timp de păstrare, zile:			
	1	2	4	6
1 Proba cu adaos de $CaCO_3$ calculat pentru reducerea acidității libere la 1%	1,53	1,20	1,20	1,20
2 Proba cu adaos de $CaCO_3$, calculat pentru reducerea acidității libere la 0	0,83	0,82	0,82	0,75

Exemplul 2. Datele necesare calculării raportului *S*/*L* pentru proba 3 din tabela 2:

$x = 90$ (în $P_2O_{5\,\text{vol.}}$) și $\frac{90}{0{,}725}$ (în H_3PO_4); $D = 1{,}07$;

$P_2O_{5\ \text{rocă}} = 34{,}9\%$; K (după o zi de la preparare) $= 77\%$; compoziția acidului:

$P_2O_{5\,\text{vol.}} = 51{,}8$; $P_2O_{5\,\text{grav.}} = 53{,}8$;

$$w = \frac{72{,}4 - 53{,}8}{0{,}724 - 0{,}0078 \cdot 53{,}8} = 16{,}3$$ (w determinat analitic = 14,6%);

$$Z = \frac{333 \cdot 34{,}9 \cdot 77}{34{,}9 \cdot 77 + 72{,}5 \dfrac{90}{0{,}725}} = 77;$$

$$\alpha = \frac{M'E'}{AE'} \frac{55}{84{,}5} = 0{,}652 \text{ (fig. 18)}; \qquad \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{0{,}652}{0{,}348} = 1{,}87;$$

$$S/L = \frac{\frac{100}{100-16}(98{,}3+126{,}2\cdot 1{,}07)\ 1{,}87+(100-77)}{\frac{100}{100-16}(98{,}3+126{,}2\cdot 1{,}07)-(100-77)} = 1{,}95.$$

Din exemplele prezentate se constată că valoarea raportului S/L în produsul proaspăt înlesnește descompunerea ulterioară a fosfatului în cazul utilizării acidului fosforic electrotermic, iar în cazul utilizării acidului fosforic obținut pe cale umedă din fosfatul din R. D. Vietnam îngreunează descompunerea.

Considerații asupra calității produsului și economicității fabricației

La obținerea superfosfatului concentrat din roca fosfatică din R. D. Vietnam și acid fosforic obținut pe cale umedă din aceeași materie primă, consumurile de materie primă evaluate în urma încercărilor de laborator sînt următoarele (pentru o tonă de P_2O_5 asimilabil):

- acid fosforic (concentrația 58,2% $P_2O_{5\,grav.}$), exprimat în P_2O_5 100% 753 kg;
- rocă fosfatică din Vietnam (34,9% $P_2O_{5\,vol.}$), exprimat în P_2O_5 100% 288 kg,

față de produsul obținut din concentrat de apatită din Kola [8], la care consumurile specifice sînt de 786,6 kg acid fosforic și 288,3 kg concentrat de apatită din Kola.

Ținînd seamă de consumurile specifice la obținerea acidului fosforic din aceeași materie primă stabilite [16], și anume:

- 3 020 kg fosfat din R. D. Vietnam pentru o tonă P_2O_5 în acid fosforic;
- 2 410 kg acid sulfuric pentru o tonă P_2O_5 în acid fosforic,

se stabilesc consumurile de materii prime inițiale pentru o tonă P_2O_5 asimilabil, la:

- 2 980 kg fosfat din R. D. Vietnam (1 080 kg P_2O_5);
- 1 740 kg acid sulfuric monohidrat,

deci cu puțin inferioare celor stabilite pentru apatita din Kola.

În ceea ce privește calitatea superfosfatului obținut din cele două materii prime, se constată, de asemenea, o mare asemănare:

	Superfosfat din roca din Vietnam	Superfostat din apatită din Kola
P_2O_5 total	50,0	49,5
P_2O_5 asimilabil	48,1	46,8
P_2O_5 solubil în apă	46,1	—
Aciditate liberă	5,6	9,5
Umiditate	5,3	8,0
K	86,0	81
η	96,2	94,5
Observații	maturizat 30 zile	maturizat 15 zile

Se constată unele avantaje ale produsului obținut din fosfat din R. D. Vietnam, și anume: aciditate liberă mai mică, grad de descompunere superior, raport mai ridicat între P_2O_5 asimilabil și P_2O_5 total și consum mai mic de acid fosforic.

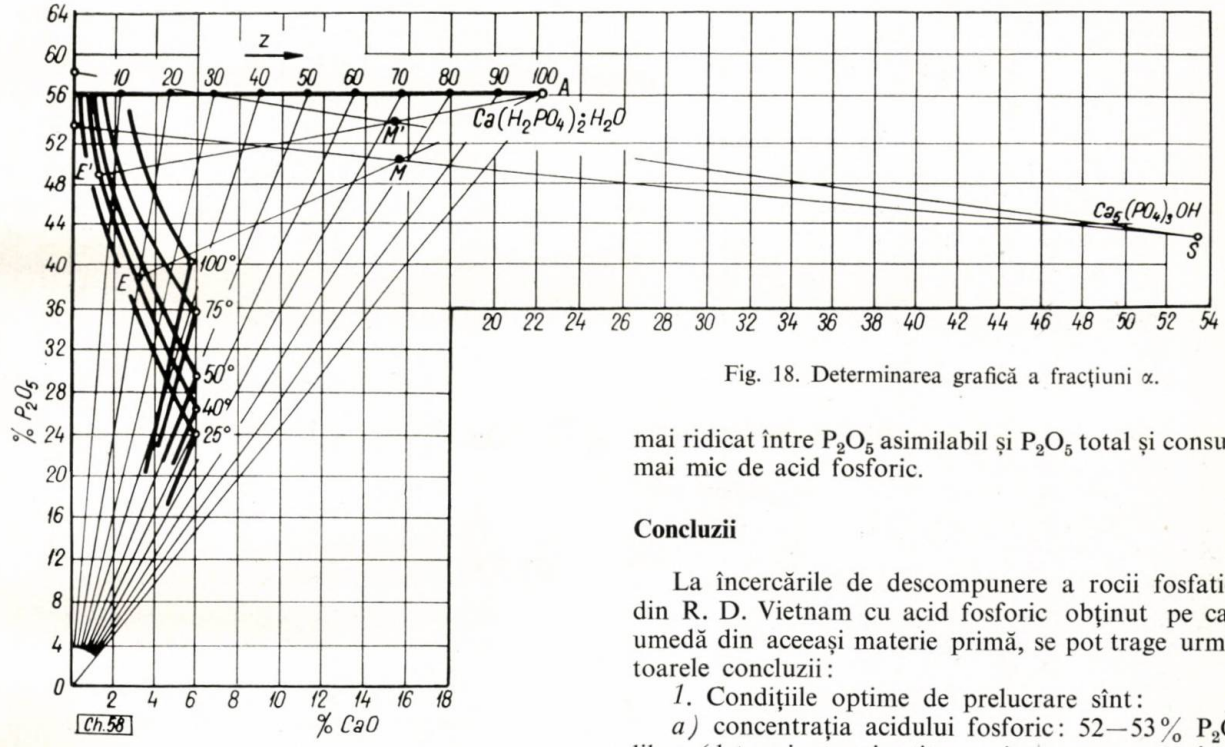


Fig. 18. Determinarea grafică a fracțiuni α.

Concluzii

La încercările de descompunere a rocii fosfatice din R. D. Vietnam cu acid fosforic obținut pe cale umedă din aceeași materie primă, se pot trage următoarele concluzii:

1. Condițiile optime de prelucrare sînt:

a) concentrația acidului fosforic: 52—53% P_2O_5 liber (determinat prin titrare, în raport cu primul ion de hidrogen);

b) rația de acid fosforic: 84 părți P_2O_5 liber în acid pentru 100 părți fosfat, adică cea stoechiometrică;

c) temperatura acidului fosforic: 55°C;

d) malaxarea: 4 min, într-un vas cu agitator vertical; temperatura pulpei la evacuare: 65 — 70°C;

e) timpul de coacere în cameră: minimum 30 min, la o temperatură care poate varia între 25 și 90°C;

f) timpul de maturizare optim: 30 zile, la o temperatură care poate varia între 25 și 45°C;

g) pentru îmbunătățirea calităților fizice (porozitate, friabilitate) se recomandă folosirea unui adaos de agenți tensioactivi neionici de tipul produselor de condensare ale oxidului de etilenă cu fenoli; se obțin

prin aceasta şi avantaje tehnologice: prelungirea stadiului fluid la malaxare şi reducerea cu minimum şapte zile a duratei de maturizare.

2. În aceste condiţii se obţine superfosfat concentrat cu 48% P_2O_5 asimilabil, cu gradul de descompunere a rocii fosfatice de 85% şi raportul P_2O_5 asimilabil/P_2O_5 total de 96%.

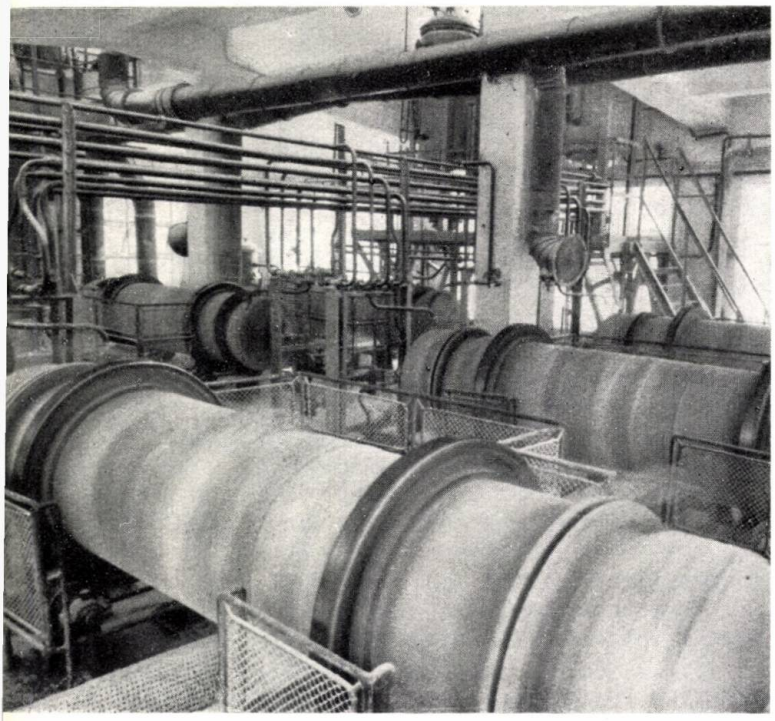
3. Folosirea unui acid mai pur a demonstrat posibilitatea unei descompuneri mai rapide şi mai avansate, obţinîndu-se un grad de descompunere, după 15 zile de maturizare, de 96%.

4. Consumurile specifice de acid fosforic (respectiv acid sulfuric) şi rocă fosfatică sînt mai mici decît la folosirea concentratului de apatită din Kola.

BIBLIOGRAFIE

1. Samoil I., Ionescu E.: Rev. Chim., nr. 9, 1961, pag. 512–519.
2. Sauchelli V.: Chemistry and Technology of Fertilizers, 1960, pag. 167–197.
3. Kononov V. A., Evenciuc V. A.: Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obşcestva im. D. I. Mendeleeva, vol. **VI**, 1961, nr. 1, pag. 2–16.
4. Krasnov K. S.: Jurnal prikladnoi himii, nr. 11, 1953, pag.1114–1121.
5. Krasnov K. S.: Jurnal prikladnoi himii, nr. 1, 1957, pag. 25–32.
6. Krasnov K. S.: Rev. chimie aplicată, nr. 8, 1957, pag. 1121–1126.
7. Pozin M. E., Kopilev B. A.: Jurnal prikladnoi himii, nr. 10, 1959, pag. 2164–2171.
8. Bruţkus E. B.: Himiceskaia promîşlennost, nr. 7, 1956, pag. 394–398.
9. Krasnov K. S.: Jurnal prikladnoi himii, nr. 12, 1955, pag. 1275–1283.
10. * * *: Izvestia vîşşih ucebnîh zavedenii, Himia i himiceskaia tehnologhia, nr. 3, 1958, pag. 100–104.
11. Porter J. J., Frisken I.: Journal Fertilizers Soc. (Engl.) Proc. vol. **21**, 1953, nr. 3.
12. Bridger G. L., Burt R. B.: Ind. and Engn. Chem., vol. **57**, 1945, nr. 9, pag. 829–841.
13. Bridger G. L., Wilson R. A.: Ind. and Engn. Chem., vol. **39**, 1947, nr. 10, pag. 1265–1272.
14. * * *: Patent francez nr. 1.140.368.
15. Man M., Preda V.: Rev. Chim. 1961, nr. 11 pag. 627.

Combinatul chimic «K. Marx» – autoclave de polimerizare CPV.



SINTEZA POLIVINIL-ALCOOLULUI

Polivinilalcoolul, care face parte din categoria polimerilor cunoscuţi de multă vreme, a căpătat numai în ultimul timp o importanţă cu totul deosebită, datorită unor noi domenii de utilizare. Dezvoltarea industriei de fibre sintetice pe bază de polivinilalcool este în continuă creştere şi aceste fibre capătă o răspîndire din ce în ce mai mare.

În lucrările publicate anterior au fost comunicate unele rezultate obţinute în domeniul sintezei polivinilalcoolului [1, 2, 3, 4, 5] şi al obţinerii fibrelor polivinilalcoolice [6]. În nota de faţă, autorii analizează cîteva rezultate obţinute la studiul hidrolizei polivinilacetatului la polivinilalcool. Saponificarea polivinilacetatului la polivinilalcool în soluţie alcalină de metanol este impropriu denumită hidroliză, ea fiind de fapt o alcooliză.

Reacţiile care au loc sînt următoarele:

$$PVAc + NaOH \rightarrow PVOH + CH_3COONa \quad (1)$$

$$PVAc + CH_3OH \rightarrow PVOH + CH_3COOCH_3 \quad (2)$$

$$CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH \quad (3)$$

Un rol predominant îl are reacţia (2), fapt verificat prin aceea că în metanol anhidru transformarea are loc folosind numai 1/5 — 1/3 din cantitatea de alcalii necesari pentru reacţia (1).

O altă caracteristică importantă a alcoolizei PVAc-ului este aceea că, spre deosebire de reacţiile de saponificare ale esterilor cu greutate moleculară mică, ea nu aparţine reacţiilor monomoleculare, ci reactivitatea ei creşte cu cît avansează hidroliza. Se presupune că la saponificarea PVAc-ului, cu formare de grupări OH, concentraţia în catalizator creşte în apropierea grupelor acetil, fenomen prin care este accelerată saponificarea.

După o serie de încercări preliminare, a fost adoptată hidroliza inversă, nu hidroliza directă, care se practică în mod curent în prezent.

La hidroliza directă, soluţia alcalină de catalizator se introduce treptat sub agitare în soluţia de PVAc în metanol. La hidroliza inversă se procedează în mod contrar, şi anume se introduce soluţia de PVAc în soluţia catalizatoare.

L. Alexandru și F. Butaciu

Nota 6.

Hidroliza inversă a polivinilacetatului la polivinilalcool

În urma cercetărilor efectuate a fost ales procedeul al doilea, deoarece s-a constatat că are avantaje net superioare față de primul. PVA-ul obținut în hidroliză inversă se prezintă sub forma unei pulberi albe, omogene, ușor de filtrat, spălat și uscat. PVA-ul obținut în hidroliză directă se prezintă ca un bloc compact, greu de prelucrat, cu impurități incluse în masa de polimer. Din această cauză hidroliza directă necesită aparatură mai complicată, cu sisteme de agitare capabile să spargă blocul de polimer.

Cauza pentru care polimerul se formează într-o stare sau alta de agregare este datorită felului precipitării PVA-ului în clipa formării din soluția de metanol. La hidroliza directă, PVA-ul precipită total în bloc în clipa cînd concentrația catalizatorului (NaOH) ajunge la limita necesară; la hidroliza inversă, PVA-ul se formează treptat, pe măsură ce soluția de PVAc intră în contact cu soluția de catalizator. De aceea, la acest ultim procedeu, este suficientă și o agitare mai puțin energică.

Modul de lucru după care s-a efectuat în laborator hidroliza inversă este principial următorul: o soluție de o anumită concentrație de PVAc în metanol se introduce sub agitare într-o soluție alcalină de metanol; pe măsură ce are loc hidroliza se și formează PVA-ul, care precipită, fiind insolubil în metanol.

Aparatura este formată dintr-un vas metalic prevăzut cu agitator, încălzire reglabilă, termometru și refrigerent răcit cu apă. Temperatura de lucru este de 40°C.

Mersul operației de hidroliză este următorul: Cantitatea de soluție de NaOH în metanol, calculată după cantitatea de PVAc care urmează a se hidroliza, se introduce în aparat în așa fel încît să conțină 4% NaOH față de PVAc. Se încălzește vasul de reacție la 40°C și se începe agitarea. Se introduce soluția de PVAc în metanol. Concentrațiile soluțiilor cu care se lucrează sînt astfel alese, încît polimerul PVAc să se găsească în concentrație de 15—20% față de metanol. Polimerul hidrolizat este scos din vas și trecut la filtrare, spălare și uscare. După aceste operații, PVA-ul merge la instalația de filtrare. Filtratele rezultate sînt trecute în instalația de recuperare a acetatului de metil și a metanolului.

În cele ce urmează vor fi analizate unele dintre rezultatele obținute în studiul sistematic al parametrilor, și anume modul cum influențează aceștia proprietățile polivinilalcoolului obținut, ca: grad de polimerizare, grad de hidroliză, grad de ramificare, cenușă etc. Dintre acești parametri, cei mai importanți sînt:

a) Concentrația soluției de PVAc în metanol, care se hidrolizează.

b) Raportul concentrației NaOH față de polimer.

c) Temperatura de hidroliză.

d) Condițiile de obținere și caracteristicile inițiale ale polivinilacetatului.

a) Concentrația soluției de PVAc în metanol

S-a lucrat cu concentrații de 15, 20, 25, 30, 35 g PVAc/100 ml MeOH și s-a constatat că cea mai bună concentrație este de 15—18% PVAc în metanol. Peste această concentrație, hidroliza are loc incomplet, deoarece nu se saponifică toate grupele acetil. Pe măsura creșterii concentrației polivinilacetatului peste 20%, polivinilalcoolul obținut are un aspect neomogen, este lipicios, de culoare roșcată și insolubil în apă.

Rezultă deci că, în aparatura noastră, concentrația optimă de lucru este de 15—18% PVAc. Este vorba de concentrația polimerului față de tot amestecul de reacție, nu de concentrația soluției de PVAc, care se introduce inițial la hidroliză. Aceasta din urmă variază în limite mai largi, poate ajunge la 30—35% PVAc în metanol.

b) Raportul concentrației NaOH față de polimer

Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Ultimele două coloane din tabelă reprezintă analiza filtratului obținut la hidroliză; s-au determinat reziduul la evaporare și sodiul din acest reziduu.

Din tabela 1 și figura 1 reiese că, pînă la o concentrație de 6% NaOH, gradul de polimerizare a PVA-ului rămîne practic constant, după care scade în mod vizibil. Scăderea este datorită degradărilor care au loc în lanțul de polimer, degradări care se manifestă și în aspectul exterior al polimerului — polivinil-

Tabela 1

NaOH, %	Moli NaOH	Analiza PVA obținut				Analiza filtrat	
	Moli PVAc	grad polimerizare	grad hidroliză	cenușă	aspect	reziduu, %	NaOH, %
0,5	0,0109	1 330	93,2	0,31	alb	0,7	0,018
1	0,0215	1 310	98,7	0,65	alb	1,2	0,040
2	0,0430	1 330	98,7	1,80	alb	1,5	0,060
3	0,0650	1 300	99,3	2,55	alb	2,5	0,122
4	0,0865	1 320	99,5	2,66	alb	2,8	0,148
6	0,1300	1 300	99,5	4,44	galben	3,0	0,392
10	0,2160	800	99,5	8,25	galben	3,2	0,380
15	0,3220	800	100	12,6	roșu	4,2	0,410
20	0,4300	800	100	12,4	roșu	5,2	0,445

alcoolul începe să se coloreze; pe măsură ce crește procentul de NaOH, culoarea se intensifică.

Gradul de hidroliză crește o dată cu concentrația în NaOH, și anume la 4% NaOH el atinge valoarea de 99,5%. De asemenea, pe măsură ce crește concen-

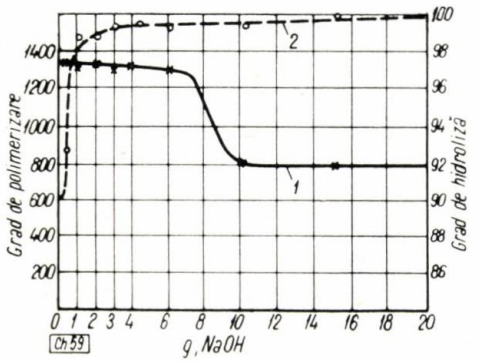


Fig. 1:
1 — variația gradului de polimerizare a PVA-ului în funcție de % NaOH; *2* — variația gradului de hidroliză în funcție de % NaOH.

trația în NaOH, crește conținutul în cenușă din polimer și totodată cresc reziduul și conținutul în sodiu din filtrat.

c) Temperatura de hidroliză

Hidroliza s-a făcut la următoarele temperaturi: 20, 30, 40, 60 și 80°C. Rezultatele sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Temperatura, °C	Analiza PVA obținut				Randament la hidroliză, %
	grad polimerizare	grad hidroliză	cenușă	aspect	
20	1 550	98,0	3,0	praf alb	75
30	1 550	98,5	3,0	praf alb	90
40	1 550	99,5	3,0	praf alb	100
60	nu poate fi prelucrat pentru analize		4,0	galben	—
80			4,2	galben-roșcat	—

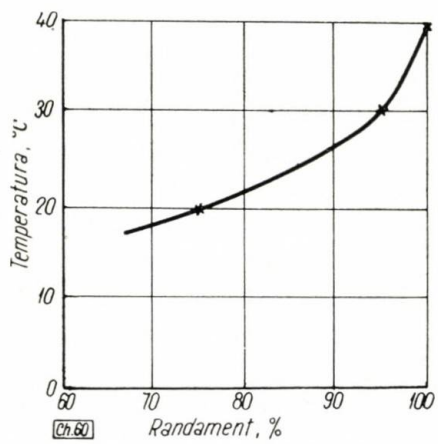


Fig. 2. Variația randamentului la hidroliză în funcție de temperatură.

Se vede din tabela 2 și figura 2 că temperatura optimă de lucru este cea de 40°C. Peste această temperatură, polimerul este puternic colorat din cauza degradărilor survenite în macromoleculă; se spală foarte greu, de aceea conținutul în cenușă crește; nu poate fi prelucrat nici în vederea analizării. Nu este recomandabil să se lucreze sub temperatura de 40°C, deoarece hidroliza nu are loc integral, gradele de hidroliză sînt mai mici și randamentele de transformare sînt mai scăzute.

d) Condițiile de obținere și caracteristicile inițiale ale polivinilacetatului

Factorii de mai sus sînt de o importanță mare, deoarece calitățile polivinilalcoolului sînt determinate în primul rînd de prelucrările anterioare începînd cu puritatea monomerului — acetat de vinil — supus polimerizării și continuînd cu parametrii de polimerizare, ca: sistem catalitic, raport monomer/catalizator, natura solventului, raport monomer/solvent, conversia, temperatura, mediul de polimerizare (aer sau gaz inert) etc. Toți acești parametri influențează caracteristicile polivinilacetatului și deci și ale poli-

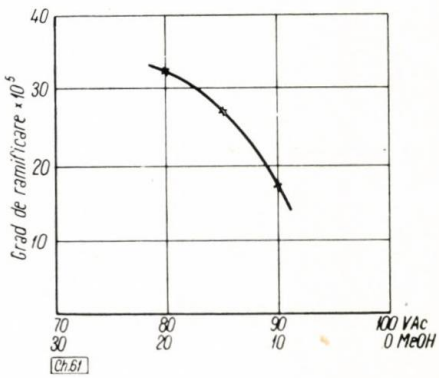


Fig. 3. Variația gradului de ramificare a PVA-ului în funcție de raportul monomer/solvent de la polimerizarea VAc-ului.
Inițiator de polimerizare = ADIBN
Mediu de polimerizare = aer
% NaOH (catalizator de hidroliză) = 2–6%.

vinilalcoolului rezultat prin hidroliza lui. Caracteristicile polivinilalcoolului sînt: grad de polimerizare, grad de hidroliză, grad de ramificare, substanțe volatile, conținut în grupe carbonil, conținut în cenușă și aspect.

Tabela 3 reprezintă datele unora dintre încercările făcute în acest sens.

Din tabela 3 se pot trage următoarele concluzii cu privire la polimerizarea acetatului de vinil: gradul de polimerizare scade pe măsură ce crește concentrația solventului din raportul monomer/solvent; el este de asemenea influențat de natura inițiatorului și de mediul de polimerizare. În cazul că se lucrează cu ADIBN, mediul de polimerizare (aer sau azot) nu mai acționează atît de puternic asupra gradului de polimerizare, așa cum se întîmplă atunci cînd se

lucrează cu LAUROX. În aceleași condiții de lucru, cu LAUROX se obțin grade de polimerizare mai mici decît cu ADIBN.

În ceea ce privește hidroliza, se vede din tabela 3 că, pe măsură ce crește cantitatea de solvent din raportul monomer/solvent, gradul de ramificare al

Studiul efectuat a permis să se precizeze parametrii tehnologici care conduc la prepararea unui polivinilalcool cu caracteristici corespunzătoare obținerii fibrelor sintetice și să se realizeze instalația pentru hidroliza în sistem continuu a polivinilacetatului.

Tabela 3

Nr. experienței	Polimerizare				Hidroliză			
						PVA		
	VAc/MeOH	Inițiator	Atmosferă	PVAc grad polimerizare	NaOH, %	grad polimerizare	grad hidroliză	grad ** ramificare
1	90/10	ADIBN*	azot	3 000	2	2 100	99,2	0,00014
2	90/10	ADIBN	azot	3 000	6	2 100	99,4	0,00014
3	90/10	ADIBN	aer	2 950	2	2 000	99,2	0,00017
4	90/10	ADIBN	aer	2 950	6	2 000	99,4	0,00017
5	90/10	ADIBN	aer	2 950	13	1 750	99,8	0,00024
6	85/15	ADIBN	aer	2 300	2	1 440	98,1	0,00027
7	85/15	ADIBN	aer	2 300	6	1 440	99,5	0,00027
8	85/15	ADIBN	aer	2 300	13	1 020	99,7	0,00055
9	80/20	ADIBN	azot	2 200	2	1 440	98,4	0,00025
10	80/20	ADIBN	azot	2 200	6	1 440	99,2	0,00025
11	80/20	ADIBN	azot	2 200	13	1 050	99,7	0,00050
12	80/20	ADIBN	aer	2 190	2	1 300	98,2	0,00032
13	80/20	ADIBN	aer	2 190	6	1 300	99,2	0,00032
14	80/20	LAUROX	aer	1 500	2	1 150	99,0	0,00020
15	80/20	LAUROX	aer	1 500	6	1 150	99,3	0,00020
16	80/20	LAUROX	aer	1 500	13	1 150	99,5	0,00020
17	80/20	LAUROX	azot	2 380	2	1 640	98,6	0,00019
18	80/20	LAUROX	azot	2 380	6	1 640	99,2	0,00019
19	80/20	LAUROX	azot	2 380	13	1 640	99,7	0,00019

* Azodiizobutironitril.

** Gradul de ramificare a fost calculat după formula: $\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{Ac}}$, în care P_A este grad de polimerizare PVA și P_{Ac} este grad de polimerizare PVAc.

polivinilalcoolului crește. Gradul de ramificare este un indiciu al ramificării lanțurilor de polimer în timpul polimerizării acetatului de vinil, datorită reacțiilor de transfer de catenă. Cu cît procentul de solvent este mai mare, numărul ramificărilor crește. Pentru aceeași polimerizare, gradul de ramificare este mai mare atunci cînd se lucrează în atmosferă de aer decît atunci cînd se lucrează în atmosferă de azot. Aceasta se datorește acțiunii oxigenului din aer asupra reacțiilor de transfer de catenă.

BIBLIOGRAFIE

1. Alexandru L., Opriș M.: Vîsokomolekulearnîe soedinenia 1961, nr. 2, pag. 306–309.
2. Alexandru L., Opriș M.: Rev. Chim., vol. **12**, 1961, nr. 5, pag. 287–289.
3. Alexandru L., Butaciu F., Balint I.: Rev. Chim., vol. **12**, 1961, nr. 6, pag. 329–331.
4. Alexandru L., Butaciu F., Balint I.: Jurnal für praktische Chemie, în curs de publicare.
5. Alexandru L., Opriș M., Ciocănel A.: Vîsokomolekulearnîe soedinenia, în curs de publicare.
6. Alexandru L., Ciobanu V., Maritan E., Butaciu F., Ciocănel A.: Faserforschung und Textiltechnik, vol. **11**, 1960, pag. 213–218.
7. Motoyama T.: Kunststoffe, vol. **50**, 1960, pag. 33–38.

◇◇◇◇◇◇◇◇◇◇

Printre antioxidanții folosiți pînă în prezent în mod deosebit de către industria alimentară figurează compușii fenolici de tipul hidroxianisolbutilatului și hidroxitoluenbutilatului, care prezintă dezavantajul unei solubilități reduse în apă și limitează sub acest aspect posibilitățile lor de utilizare. Cercetări recente au dus la concluzia că acidul gentisic (acidul 2, 3-dihidrobenzoic), precum și sarea lui de sodiu constituie un foarte bun antioxidant alimentar, care, datorită solubilității mari în apă, poate fi folosit la conservarea peștelui, a cărnii și a altor produse alimentare.

Cerințele mereu crescînde de benzen și naftalină au determinat efectuarea unor cercetări extinse pentru obținerea acestora la prețuri convenabile prin valorificarea toluenului și a gudroanelor care conțin nuclee aromatice cu grupări alchilice. În urma acestor cercetări s-au pus la punct, la nivel de instalații-pilot, noi procedee de dezalchilare cu ajutorul hidrogenului, care permit construirea a două uzine de mare capacitate.

Prin dezalchilarea toluenului cu hidrogen la temperaturi ridicate și presiuni moderate se obține benzen, cu un randament de 93–97%, fără ca, în decursul dezalchilării, descompunerea toluenului să ducă la formare de cocs. Prin același procedeu din fracțiunile grele petrolifere și din gudroanele din cărbuni — care conțin alchilnaftaline — se obține cu randamente bune naftalina.

PLASTIFIANȚI NOI

Edith Paltin și I. Bercovici

Nota II

Folosirea produsului de condensare a dietanolaminei cu acizi sintetici C_6-C_9 la prelucrarea clorurii de polivinil în produse plastifiate *

Lucrarea de față este prezentarea unui studiu întreprins asupra compușilor obținuți prin condensarea etanolaminelor cu acizii sintetici C_6-C_9, respectiv asupra evaluării acestora drept plastifianți.

Urmărind ca idee obținerea unor produși pe bază de acizi alifatici monocarboxilici din seria grasă, acizii C_6-C_9, pentru mărirea compatibilității lor cu rășinile vinilice s-au sintetizat unii compuși ai acestor acizi **. Cei mai mulți dintre aceștia s-au dovedit plastifianți secundari (de diluare) valoroși, imprimînd amestecurilor în care sînt cuprinși calități electrotehnice și flexibilitate la temperaturi scăzute superioare plastifianților uzuali ***.

În seria etanolaminelor, prin condensarea cu acizii C_6-C_9, unul dintre produși, și anume cel cu dietanolamina, a arătat prin evaluarea lui ca plastifiant o compatibilitate mărită cu clorura de polivinil și o comparabilitate cu cei mai buni plastifianți cunoscuți în ceea ce privește calitatea.

Plastifierea

Scopul principal al plastifierii rășinilor sintetice și naturale este creșterea mobilității lanțului macromoleculelor în vederea ridicării flexibilității acestora. Prin încorporarea plastifiantului scade temperatura de vitrifiere și se modifică fluiditatea masei macromoleculelor. Gradul acestor schimbări este în funcție de natura și concentrația plastifiantului folosit.

Calitățile care se cer unui bun plastifiant sînt: o bună miscibilitate cu rășina sintetică, o bună stabilitate, un punct de congelare cît mai scăzut posibil și un punct de fierbere foarte ridicat, respectiv o tensiune de vapori cît mai mică la temperaturile uzuale de folosire și de prelucrare.

O miscibilitate insuficientă provoacă exudarea plastifiantului, fenomen care crește cu coborîrea temperaturii cînd solubilitatea lui în polimer scade. Deci, compatibilitatea plastifiantului nu trebuie să fie influențată de coborîrea temperaturii.

Cantitatea necesară de plastifiant poate fi limitată la o anumită concentrație, care este echivalentă cu gradul de solubilitate optimă a polimerului în plastifiant. Dacă concentrația plastifiantului trece de această limită, atunci el formează o emulsie în polimer, care se aglomerează sub formă de picături și tinde să migreze la suprafață.

Compatibilitatea optimă între rășină și plastifiant se realizează atunci cînd energia de reacție între moleculele plastifiantului are o valoare foarte apropiată de aceea a energiei de reacție între lanțurile macromoleculare ale polimerului.

Gradul de polaritate trebuie să fie, de asemenea, foarte apropiat, plastifianții polari încorporîndu-se mai bine în rășinile polare și invers.

În cele ce urmează se arată evaluarea unui plastifiant nou pentru CPV și cauciuc sintetic, în sensul principalelor calități menționate.

Sinteza produselor pe bază de etanolamine

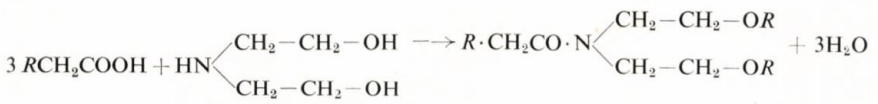
Materia primă folosită la sinteza acestui produs a fost amestecul acizilor alifatici C_6-C_9, respectiv acizii capronic, oenantic, caprilic și pelargonic. Acești acizi sînt produși de distilare primară ai acizilor grași sintetici, obținuți prin oxidarea hidrocarburilor parafinice, acizi care se fabrică astăzi în mod curent în R.P.R.

* Referat susținut la Sesiunea de comunicări științifice ICECHIM, ianuarie 1962.

** Comunicare la sesiunea științifică ICECHIM, Rev. Chim., vol. **9**, 1958, nr. 7—8.

*** Industries des Plastiques Modernes, 1958, nr. 7 și nr. 8.

Produsul cercetat este obținut prin condensarea dietanolaminei cu trei echivalenți moleculari de acizi carboxilici:



Reacția de condensare decurge în absența catalizatorilor acizi uzuali, cu o viteză superioară celorlalte etanolamine din seria omologă.

Produsul obținut, un lichid galben-brun, care prin distilare moleculară devine alb-gălbui, prezintă indicii redați în tabela 1.

Tabela 1

Denumirea indicelui	Valoarea	Metoda de determinare
Interval de fierbere, °C	—	
Aciditate liberă, mg KOH	0,68	STAS 145/24/949
Indice de saponificare, mg KOH	312,10	STAS 145/24/949
Indice de refracție, 20 °C	1,4659	Refractometru Pulfrich
Densitate la 20°C	0,9630	STAS 145/1949
Viscozitate, cP/20°C	14,2	Viscozimetru Höppler
Indice acetil, mg KOH	5,20	STAS 145/949
Inflamabilitate, °C	245	Metoda Marcusson
Volatilitate, %	0,62	2 h/160°C

Partea experimentală

Pentru evaluarea plastifiantului s-a folosit Rovinil (fabricație R.P.R.) cu următoarele caracteristici:

— stabilitate termică 50 min la 170°C determinată prin metoda Mexner;
— umiditate 0,15%;
— conținut în cenușă 2,84%;
— valoare *K* (în clorbenzen) 66,50;
— alcalinitate 0,59 mg KOH.

Plastifiantul utilizat a fost cel descris anterior; el a fost folosit atît singur, cît și în amestec cu 50% dibutilftalat, în scopul îmbunătățirii utilizării acestui produs, care se fabrică curent în R.P.R.

Caracterizarea amestecului de clorură de polivinil plastifiat s-a făcut prin următoarele probe tehnologice, care au stabilit eficacitatea noului produs ca plastifiant pentru CPV: compatibilitatea plastifiantului față de CPV; capacitatea și viteza de exudare a plastifiantului la suprafața amestecului; migrarea plastifiantului pe suprafața altor produse care vin în contact direct cu o placă de clorură de polivinil plastifiată; prepararea unui amestec-tip în vederea aprecierii calităților de plastifiere ale noului produs; determinarea caracteristicilor fizico-mecanice ca: rezistența la rupere, alungirea la rupere, alungirea remanentă, sfîșierea, caracteristicile electrice (tensiunea de străpungere, tg α la 400 Hz, constanta dielectrică la 400 Hz).

a) Pentru aprecierea *capacității de malaxare și a vitezei de gelatinizare* s-au făcut o serie de probe, obținîndu-se următoarele rezultate:

— Plastifiantul folosit se omogenizează bine cu clorura de polivinil pe cilindrii calzi ai unui valț de amestecare.

— În decurs de un minut de malaxare se observă omogenizarea perfectă a amestecului-tip și se obține o foaie continuă.

— Foaia obținută este transparentă, cu o nuanță alb-gălbuie.

b) Pentru aprecierea *compatibilității plastifiantului* s-a făcut următoarea probă:

Într-o eprubetă s-au introdus 10 g de plastifiant și 1 g praf de clorură de polivinil, care s-au amestecat bine. Amestecul obținut s-a încălzit cîteva minute la 100°C, după aceea s-a lăsat să se răcească. S-a observat că amestecul rece este limpede, ceea ce denotă că plastifiantul este compatibil cu clorura de polivinil.

c) Pentru *determinarea vitezei de exudare* s-a folosit o metodă de încercare standardizată în străinătate: eșantioanele plastifiate de clorură de polivinil se așază într-un conteiner între straturi de nisip. Pe partea de sus a sistemului nisip-placă de clorură de polivinil se așază o greutate, și conteinerul se ține într-un termostat timp de șapte zile, la 100°C. Pierderea în greutate a eșantioanelor indică gradul de migrație a plastifiantului.

În acest scop au fost folosite următoarele amestecuri:

	Părți în greutate		
	A	*B*	*C*
Clorură de polivinil	100	100	100
Dioctilftalat	80	40	—
Plastifiant nou	—	40	80
Fosfat bibazic de plumb	2	2	2

În urma experiențelor întreprinse s-au obținut următoarele rezultate:

	A	*B*	*C*
Media pierderii în % greutate a două eșantioane	10	7,4	6

Aceste rezultate arată că plastifiantul încercat este superior dioctilftalatului.

d) În vederea *stabilirii celei mai bune rețete* s-a studiat influența dozei optime de plastifiant și a timpului optim de malaxare.

Experiențele au fost executate cu un amestec de clorură de polivinil stabilizat cu 2% stearat de calciu. Operația de malaxare a fost executată pe un valț de laborator cu doi cilindri, de dimensiunile 150 × 250 mm, încălziți cu abur pînă la 150°C. Doza de plastifiant adăugat variază între 20 și 100 părți CPV. În tabela 2 sînt redate încercările mecanice, fiecare valoare reprezentînd media a patru eprubete.

Din rezultatele obținute se constată că prin mărirea dozei de plastifiant scade valoarea rezistenței la rupere și la sfîșiere, iar valoarea alungirii la rupere și a alungirii remanente crește. Se observă că doza optimă de plastifiant este 40% părți în greutate pentru fiecare amestec experimentat. Amestecul optim este acela în care s-a folosit combinația de plastifianți 50% DEN și 50% DBF.

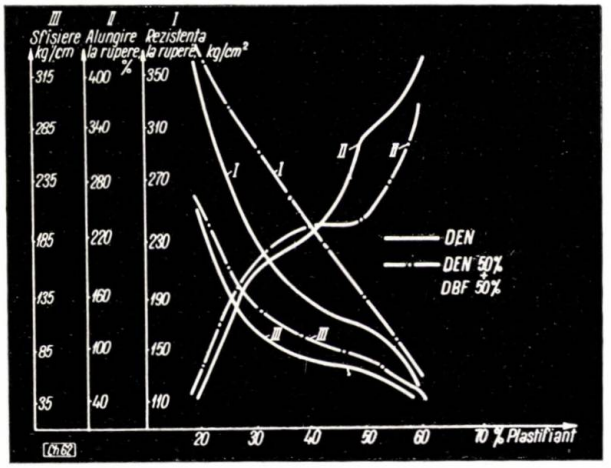


Fig. 1. Influența dozei de plastifiant asupra proprietăților mecanice.

Tabela 2

INFLUENȚA DOZEI DE PLASTIFIANT ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE

Denumirea plastifiantului	Doza p. la % CPV	Rezistența la rupere, kg/cm²	Alungirea la rupere, %	Alungirea remanentă, %	Rezistența la sfîșiere, kg/cm²
DEN	20	360	40	20	210
	30	240	180	34	110
	40	192	217	38	79
	50	170	320	39	64
	60	120	400	36	35
DEN (50%) + DBF (50%)	20	370	60	22	220
	30	300	200	28	150
	40	243	238	40	91
	50	190	240	42	80
	60	130	380	37	55
DEN (25%) + BAR (25%) + DBF (50%)	20	360	80	22	310
	30	280	210	28	150
	40	225	268	39	90
	50	160	230	42	80
	60	110	310	32	55

Tabela 3

INFLUENȚA TIMPULUI DE MALAXARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE

Denumirea plastifiantului	Timpul de malaxare, min	Rezistența la rupere, kg/cm²	Alungirea la rupere, %	Alungirea remanentă, %	Rezistența la sfîșiere, kg/cm²
DEN	5	120	180	22	62
	10	127	190	24	65
	15	196	220	38	79
	20	192	230	20	82
	25	170	238	40	86
	30	150	242	50	90
	35	120	250	52	110
DEN (50%) + DBF (50%)	5	180	220	20	52
	10	185	226	22	64
	15	195	232	24	66
	20	220	245	34	72
	25	245	250	40	98
	30	210	256	48	99
	35	270	270	50	102
	40	275	280	62	112

Aceste rezultate arată următoarele:

— Valorile rezistenței la rupere prezintă o maximă la un timp de malaxare de 15 min pentru primul amestec și de 25 min, pentru cel de-al doilea amestec. Prin continuarea malaxării, valorile acestei caracteristici scad treptat. Valorile alungirii la rupere, ale sfîșierii și ale alungirii remanente cresc o dată cu prelungirea timpului de malaxare.

— Timpul optim de malaxare pentru amestecul plastifiat cu DEN este 15 min, iar pentru amestecul plastifiat cu combinația de plastifianți DEN 50% și DBF 50% este de 25 min. Rezultatele obținute arată că după vălțuire la o temperatură de 150°C au loc schimbări structurale în polimerul plastifiat.

Aceste schimbări sînt atribuite fenomenului de orientare a macromoleculelor polimerului din faza amorfă, concomitent cu aranjarea cristalelor formate care se orientează paralel cu suprafața de întindere a mostrei. Schimbările observate pentru valorile caracteristicilor mecanice sînt atribuite tocmai acestui aranjament intern din polimer, provocat de tensionarea lanțului macromolecular în cursul vălțuirii.

Considerăm că punctul de inflexiune corespunde transformării fazei amorfe din polimer în fază cristalină cu un număr de cristale nearanjate deocamdată în mod simetric. Prin continuarea vălțuirii aceste cristale se orientează în direcția amestecării, fenomen care duce la creșterea valorilor caracteristicilor mecanice.

O proprietate a polimerului este stabilitatea lui în stare orientată la temperaturi superioare temperaturii lui de vitrifiere, datorită tocmai consolidării structurii cristaline și creșterii fazei cristaline în cursul vălțuirii.

Stabilirea mecanismului de plastifiere

1. *Influența temperaturii asupra caracteristicilor mecanice.* Pentru caracterizarea stabilității termice a clorurii de polivinil plastifiate au fost executate încercări mecanice la temperatura de 50°C (temperatură sub punctul de deformare plastică a CPV).

Rezultatele din tabela 4 arată că, o dată cu creșterea dozei de plastifiant, crește și coeficientul de termostabilitate (raportul între valorile caracteristicilor mecanice la 50 și la 20°C). Pentru rezistența la rupere, coeficientul de termostabilitate crește pînă ce atinge un maxim pentru doza de 40% plastifiant, iar în continuare scade. Pentru alungirea la rupere, acest coeficient prezintă o scădere continuă.

Aceste modificări ale valorii termostabilității pot fi atribuite schimbărilor structurale care apar în polimer în urma adăugirii plastifiantului. Aceste fenomene s-ar putea explica prin faptul că plastifiantul formează un strat monomolecular în jurul lanțurilor macromoleculare, protejîndu-le împotriva termoplastifierii produse de temperatură.

Rezultatele confirmă că amestecul considerat optim (40 părți plastifiant) are structura cea mai stabilă și mai puțin deformată în condiții de temperatură ridicată.

Noile cantități de plastifianți adăugate peste doza optimă scad termorezistența mostrelor de CPV.

Tabela 4

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA CARACTERISTICILOR MECANICE

Plastifiantul utilizat	Doza la 100 părți CPV	Rezistența la rupere, kg/cm²		Coeficient de termostabilitate	Alungirea la rupere, %		Coeficient de termostabilitate	Alungire remanentă		Coeficient de termostabilitate
		20°C	50°C		20°C	50°C		20°C	50°C	
DEN	20	360	140	0,38	40	540	1,5	20	42	1,9
	30	240	142	0,59	180	380	2,1	34	50	1,4
	35	190	126	0,66	200	400	2	38	56	1,4
	40	178	119	0,70	217	440	2	30	34	1,1
	50	170	82	0,48	180	300	1,6	40	79	1,9
	60	120	54	0,46	300	400	1,3	52	104	2

Tabela 5

REZISTENȚA LA ÎNGHEȚ A MOSTRELOR PLASTIFIATE ÎNDOITE LA 180° ÎN JURUL UNUI AX

Denumirea plastifiantului	În petrol, 48 ore la temperatura ordinară	În ulei mineral, 48 ore la temperatura ordinară	Într-o soluție de glicerină 60% + alcool 40%, 40 de ore la temperatura ordinară	10 min la — 15°C	10 min la — 25°C	10 min la — 35°C	10 min la — 45°C
DEN	Păstrează caracteristicile inițiale	Păstrează caracteristicile inițiale	Păstrează caracteristicile inițiale	Păstrează caracteristicile inițiale	Crește duritatea. Apar crăpături	La fel ca la — 25°C	Crește duritatea
DBF	Păstrează caracteristicile inițiale	Păstrează caracteristicile inițiale	Păstrează caracteristicile inițiale	Păstrează caracteristicile inițiale	Crește duritatea. Apar crăpături	Se rupe	Crește duritatea

2. *Determinarea rezistenței la îngheț a probelor de* CPV *plastifiate*. Mostrele de CPV au fost conservate timp de 48 de ore într-un ulei mineral și răcite apoi sub 0°C. Influența temperaturii joase asupra flexibilității mostrelor s-a încercat printr-o probă de îndoire în jurul unui ax, cu o curbură de 180°C.

Tabela 6

DETERMINĂRI ELECTRICE PE AMESTECURI-TIP

Denumirea plastifiantului	Amestec-tip						
	1	2	3	4	5	6	7
CPV	100	100	100	100	100	100	100
DBF	40	—	—	—	—	—	—
DOS	—	40	—	—	—	—	—
DOF	—	—	40	—	—	—	—
TGA	—	—	—	40	—	—	—
DEN	—	—	—	—	40	—	—
DEN + TGA 50% + 50%	—	—	—	—	—	40	—
DEN + DBP 50% + 50%	—	—	—	—	—	—	40

CARACTERISTICI ELECTRICE

Denumirea probei	Rezistența la rupere, kg/cm²	Alungirea la rupere, %	Tensiunea de străpungere	tg α la 400 Hz	Constanta dielectrică la 400 Hz
DEN	218	260	10 000	0,350	6,50
DEN (50%) + TGA (50%)	210	296	13 000	0,320	7,12
DEN (50%) + DBF (50%)	223	360	14 000	0,300	5,63
DBF	175	306	9 000	0,215	4,25
DOS	136	252	8 000	0,223	4,10
DOF	170	256	10 200	0,300	2,70

3. *Determinarea caracteristicilor electrice*. S-au determinat tensiunea de străpungere, tg α la 400 Hz și constanta dielectrică la 400 Hz.

Pentru completarea rezultatelor au fost efectuate determinări electrice pe amestecuri-tip, înlocuind plastifianții uzuali cu cei în studiu. Tabela 6 cuprinde amestecurile de CPV folosite în experiențe și rezultatele obținute cu acestea.

În urma stabilirii compatibilității plastifiantului cu CPV, a mecanismului său de legare cu polimerul, a efectului de plastifiere și a unui regim de lucru pentru un amestec-tip, au fost întocmite amestecuri șarjate cu ingrediente cu aplicații industriale, obținându-se rezultatele din tabela 7.

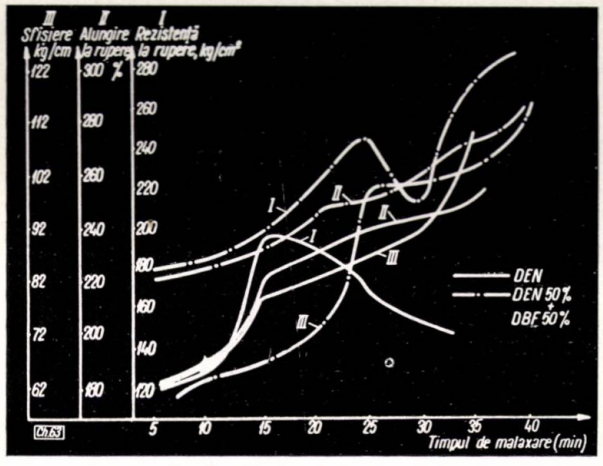


Fig. 2. Influența timpului de malaxare asupra unor proprietăți fizico-mecanice.

Tabela 7

CARACTERISTICILE MECANICE ALE AMESTECURILOR INDUSTRIALE

Denumirea plastifiantului	Rezistența la rupere, kg/cm²	Alungirea la rupere, %	Rezistența la sfîșiere, kg/cm²
DEN	242	217	79
DEN + DBF, 50% + 50%	243	238	91
DEN + DBF + DAR, 25% + + 25% + 25%	225	268	90

Concluzii

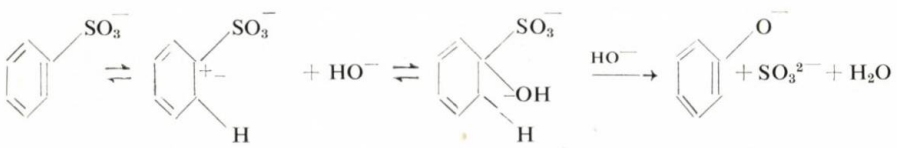
Lucrarea prezentată arată că produsul de condensare a etanolaminei cu acizii grași C_6—C_9 se comportă ca un plastifiant primar (solvent), fiind posibilă întrebuințarea lui singur sau în amestec; de asemenea prezintă mecanismul de plastifiere, demonstrînd că plastifiantul încercat este absorbit de polimer, cu care intră în legătură structurală; noul plastifiant are unele proprietăți superioare plastifianților clasici: dioctilftalat și dioctilsebacat; amestecurile de clorură de polivinil plastifiată cu noul plastifiant au utilizări largi pentru obiecte tehnice și articole electrice.

PROCEDEU NOU DE TOPIRE ALCALINĂ PENTRU OBȚINEREA 1,5-DIHIDROXI-NAFTALINEI*

H. Sanielevici, A. Spiliadis și E. Teodorescu

1,5-dihidroxi-naftalina este cel mai important dihidroxi-derivat al naftalinei. Pînă în prezent acest produs se fabrică, pe scară mondială, prin clasicul procedeu de topire alcalină în vas deschis (la presiunea atmosferică) sau în autoclavă (la 275°C). Inconvenientul principal al acestor procedee, aplicate la obținerea acestui produs, constă în procentul mare de NaOH necesar pentru topirea alcalină a naftalin-1,5-disulfonatului de sodiu (24—26 moli NaOH/1 mol disulfonat). Prezența acestui exces mare de NaOH și condițiile energice de reacție se pot explica în diverse moduri:

1. *În funcție de mecanismul de reacție.* Schema mecanismului de reacție după V o r o j ț o v [1] este următoarea (dovedită și prin studiul izotopic cu izotopul oxigenului ^{18}O):



Introducerea grupei hidroxil în nucleul aromatic prin tratare cu alcalii este o substituție nucleofilă, caracterizată prin pătrunderea ionului HO^- în poziția de minimă densitate de electroni. Apariția densității minime de electroni la atomul de carbon de care este legată grupa sulfonică se datorește efectului inductiv al atomului de sulf încărcat pozitiv. Acest mecanism de reacție poate fi aplicat și în cazul topirii alcaline a naftalin-1,5-disulfonatului de sodiu, și explică dificultatea mai mare în obținerea 1,5-dihidroxi-naftalinei, în comparație cu cea a acidului 1,5-naftol-sulfonic. Într-adevăr, grupele sulfonice în acidul disulfonic sînt mult mai labile (prin influență reciprocă) decît grupa sulfonică din acidul naftol-sulfonic, pentru că grupa sulfonică din poziția 1 sau 5 micșorează densitatea de electroni de la atomul de carbon din poziția 5 sau 1. Aceasta mărește reactivitatea grupelor sulfonice și permite înlocuirea ușoară a *unei grupe sulfonice* cu o grupă hidroxil, în acidul 1,5-naftalin-disulfonic, trecîndu-l în acidul 1,5-naftol-sulfonic. Grupa hidroxil apărută în poziția 1 (sau 5) are acum un efect opus, în sensul că mărește densitatea de electroni de la atomul de carbon legat de grupa sulfonică rămasă.

Aceasta face ca trecerea de la acidul 1,5-naftol-sulfonic la 1,5-dihidroxi-naftalină să necesite condiții mult mai energice.

Monohidroxiderivatul se obține prin topire, la 200°C, sub presiune, cu un mic exces de NaOH, în timp ce dihidroxi-naftalina necesită 275°C, sub presiune, sau 320°C la presiune normală (în ambele cazuri cu exces mare de NaOH).

2. *În funcție de fluiditatea masei.* În procesul de topire alcalină sînt necesari doi moli NaOH pentru înlocuirea unei grupe sulfonice. După reacție, rezultă 1 mol de Na_2SO_3, pentru fiecare grupă sulfonică convertită la grupă hidroxil, conform reacției:

$$R(SO_3Na)_2 + 4NaOH \rightarrow R(ONa)_2 + 2Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

Practic, în cazul topirii aplicate la derivați disulfonați, este necesar un exces mai mare de NaOH, în funcție de reactivitatea disulfonatului, puritatea lui (conținutul în săruri), fuzibilitatea sării de sodiu a derivatului dihidroxilat și de procentul de săruri rezultat din reacție etc.

* Înregistrată la Oficiul de stat pentru invenții, cu nr. 44 004, din 25 noiembrie 1960.

Dintre aceşti factori, mai importanţi în cazul produsului nostru sînt: reactivitatea unei grupe sulfonice în prezenţa unei grupe OH (menţionată anterior), procentul mare de săruri (Na_2SO_3) rezultat din reacţie, fuzibilitatea sării de sodiu a dihidroxiderivatului în condiţiile de temperatură, de reacţie şi de umiditate.

Conform reacţiei menţionate, procentul de Na_2SO_3 se dublează faţă de o creştere mult mai mică a greutăţii moleculare a substanţei organice (circa 10%). Pentru studierea solubilităţii sării de sodiu a dihidroxiderivatului, s-a executat un număr de şarje conform indicaţiilor din literatura de specialitate [2] care se pot urmări în tabela 1.

Tabela 1

VARIAŢIA FLUIDITĂŢII MASEI ŞI A RANDAMENTULUI ÎN FUNCŢIE DE PROPORŢIA MOLARĂ NaOH/DISULFONAT, DUPĂ PROCEDEUL CLASIC

Şarja nr.	Proporţia NaOH/disulfonat, moli/moli	Fluiditatea	Randamentul, %
1	26/1	fluiditate finală acceptabilă pentru industrie	82
2	23/1	fluiditate finală acceptabilă pentru laborator	75
3	20/1	de la 270°C masa extrem de vîscoasă; evacuarea foarte dificilă	70
4	18/1	la 250°C blocare; reacţia neterminată	60
5	16/1	la 230°C blocare; reacţia neterminată	50

Şarja 1 s-a efectuat cu proporţia molară de 26/1 de NaOH/disulfonat, indicată în literatură. Masa prelucrată prin stingere în apă, acidulare, filtrare şi spălare pînă la $pH = 6$, a atins un randament de 82% în 1,5-dihidroxi-naftalină, faţă de 1,5-naftalindisulfonatul de sodiu introdus. Fluiditatea masei către sfîrşit (la 300°C) a fost suficientă pentru descărcare, dar totuşi suficient de mică pentru a putea oferi surprize în fabricaţia industrială.

Şarja 2, executată cu proporţia molară de 23/1, marchează o scădere a fluidităţii şi randamentului. De la 280°C, operaţia devine dificilă şi randamentul în produs finit scade la 75%, din cauza micşorării omogenităţii masei peste această temperatură.

Şarja 3 s-a executat cu proporţia molară de 20/1. Peste 270°C, operaţia a devenit foarte greu de condus. Evacuarea din reactor s-a făcut extrem de greu şi masa, prelucrată în acelaşi mod ca la şarja 1, a atins un randament de 70%.

Şarja 4 s-a efectuat cu proporţia molară de 18 moli NaOH/1 mol disulfonat. Operaţia nu a putut fi terminată. La 250°C s-a blocat agitatorul şi masa s-a solidificat sub formă de bulgăraşi, făcînd imposibilă evacuarea prin scurgere sau răsturnare. Randamentul a fost de 60%.

Şarja 5, cu proporţia molară de 16/1, a dat acelaşi rezultat. Agitatorul s-a blocat la 250°C, iar masa, prinsă în bloc, a trebuit să fie spartă mecanic. Randamentul a fost de 50%.

Aceste şarje au arătat că, din cauza infuzibilităţii sării de sodiu a dihidroxiderivatului şi a procentului mare de săruri infuzibile, reacţia nu poate fi executată industrial decît cu acest exces de minimum 26 moli NaOH/1 mol disulfonat, iar în laborator cu minimum 24/1 moli. Altfel, procesul tehnologic este inaplicabil.

Acidularea soluţiei de topitură se face cu H_2SO_4 şi la o diluţie destul de mare, pentru ca sulfatul de sodiu rezultat în soluţie să nu se înglobeze în precipitatul de 1,5-dihidroxi-naftalină. La procedeul clasic descris anterior se lucrează cu un consum de aproximativ 10 t H_2SO_4 100%/1 t 1,5-dihidroxi-naftalină.

Procedeul de topire descris şi menţionat în literatura de specialitate devine deci nerentabil şi incomod, din cauza consumului mare de NaOH şi acid sulfuric şi a dificultăţilor de ordin tehnologic (evacuarea masei).

Studiul efectuat de autori pentru elaborarea noului procedeu

Procedeul nou prezentat de autori elimină aceste inconveniente şi constituie o contribuţie originală la topirea alcalină pentru obţinerea 1,5-dihidroxi-naftalinei.

Reacţia se execută într-un tambur orizontal în care se introduce turta de disulfonat, hidroxid de sodiu şi apă. Tamburul este încălzit cu flacără directă. Temperatura se urcă treptat de la temperatura ambiantă la 340°C, unde se menţine cinci ore. În decursul ridicării temperaturii, prin evaporarea treptată a apei, amestecul de reacţie se solidifică treptat şi are tendinţa de a forma o crustă pe peretele interior al tamburului. Datorită umplerii tamburului cu bile simple de fier şi cu bile prevăzute cu vîrfuri de fier, crusta este spartă de pe perete şi măcinată fin, ceea ce determină formarea în faza finală a unei pulberi fin dispersate de topitură alcalină. În felul acesta dispare pericolul blocajului existent în reactorul clasic, iar reacţia are loc într-o formă foarte intimă în spaţiul interior al tamburului în faza de pulbere complet uscată a masei. Aceasta a permis scăderea proporţiei molare de NaOH de la 26/1 la 6/1 moli. Consumul de acid sulfuric şi volumele mari de lichid manevrate la prelucrare scad, de asemenea, în funcţie de scăderea excesului de NaOH (tabela 2).

Tabela 2

COMPARAŢIE ÎNTRE CARACTERISTICILE PROCEDEULUI CLASIC ŞI ALE CELUI NOU

Nr. crt.	Caracteristicile	Procedeul clasic	Procedeul nou
1	1,5-naftalin-disulfonat de sodiu 100%, g	332 (1 mol)	332 (1 mol)
2	NaOH 100%, g	1 040 (26 moli)	240 (6 moli)
3	Exces NaOH 100% (peste teoretic), g	880 (22 moli)	80 (2 moli)
4	Apă pentru stingere şi acidulare, g	15 000	7 000
5	Acid sulfuric 100%, necesar la acidulare, g	1 370	400
6	1,5-dihidroxi-naftalină pură, g	133	133
7	Randament, %	83	83

În literatură [3] sînt indicate brevete privind procedee continue de topire alcalină pentru obținerea diverselor produse fenolice sau naftolice, care prevăd o curgere a topiturii printr-un tambur rotativ, prin cîteva zone de temperatură de reacție. Acestea însă,

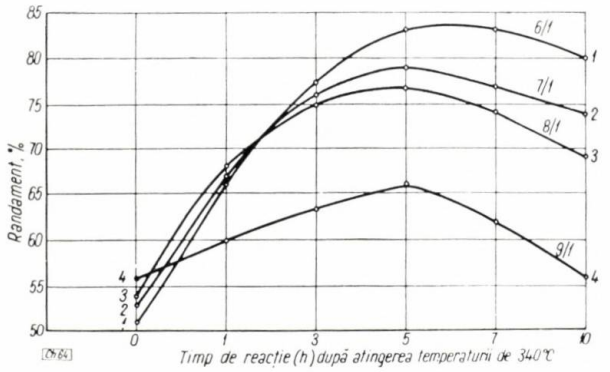


Fig. 1. Variația randamentului în funcție de proporția molară de NaOH/disulfonat și de timpul de reacție, după procedeul nou: *1* — proporția de 6/1 de NaOH/disulfonat; *2* — proporția de 7/1 de NaOH/disulfonat; *3* — proporția de 8/1 de NaOH/disulfonat; *4* — proporția de 9/1 de NaOH/disulfonat.

presupunînd curgerea masei, sînt complet inaplicabile în cazul nostru, unde, tocmai lipsa de fluiditate a topiturii, chiar la un exces mare de NaOH, constituie problema cea mai importantă.

Rezultatele studiului efectuat sînt redate în tabela 3. S-au executat patru loturi de șarjă cu proporția de 9/1, 8/1, 7/1 și 6/1 moli de NaOH/1 mol disulfonat. La fiecare lot s-a variat timpul de reacție, în sensul următor: ridicarea temperaturii treptat pînă la 340°C și întreruperea reacției, menținerea la 340°C timp de 1, 3, 5, 7 și 10 ore. Comparînd randamentele obținute pe loturi, se observă că ele au în general valori tot mai scăzute, cu cît crește raportul molar de NaOH/disulfonat, atingînd valori minime la raportul 9/1. Aceasta se explică prin faptul că, pe măsură ce crește excesul de NaOH, crește și viteza de descompunere cu formare de compuși secundari.

Tabela 3

VARIAȚIA RANDAMENTULUI ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL MOLAR DE NaOH/DISULFONAT ȘI DE TIMPUL DE REACȚIE, DUPĂ PROCEDEUL NOU

Condiții de reacție	Proporția molară NaOH/disulfonat moli/moli			
	9/1	8/1	7/1	6/1
	Randamentul, %			
Ridicarea temperaturii treptat pînă la 340°C și stopare	56	54	53	51
Menținere 1 oră la 340°C	60	68	67	66
Menținere 3 ore la 340°C	63	75	76	77,5
Menținere 5 ore la 340°C	66	77	79	83
Menținere 7 ore la 340°C	62	74	77	83
Menținere 10 ore la 340°C	56	69	74	80

Variația valorilor randamentului la același lot de șarje arată o dependență a acestuia de timpul de reacție. La cele patru loturi cu proporția de 9/1, 8/1, 7/1 și 6/1, valoarea cea mai mică rezultă în cazul stopării reacției în momentul atingerii temperaturii de regim de 340°C. Temperatura crește pînă la timpul de menținere de cinci ore la 340°C și scade treptat pînă la timpul de 10 ore. Această variație se datorește probabil, în prima fază, unei reacții incomplete și apoi, prin lungirea timpului de reacție peste cinci ore, unei măriri a vitezei de descompunere parțiale a substanței. Se remarcă scăderea de randament marcată prin lungirea timpului de reacție peste cinci ore, care este cu atît mai mică, cu cît scade excesul de NaOH. Prin scăderea excesului de NaOH, chiar la o prelungire a timpului de reacție, viteza de descompunere a substanței organice este mai mică.

La lotul de șarje cu proporția de NaOH/disulfonat de 6/1 se observă că randamentul este maxim (83%) la timpul de reacție de cinci ore și se menține aproape egal la o lungire a timpului de reacție.

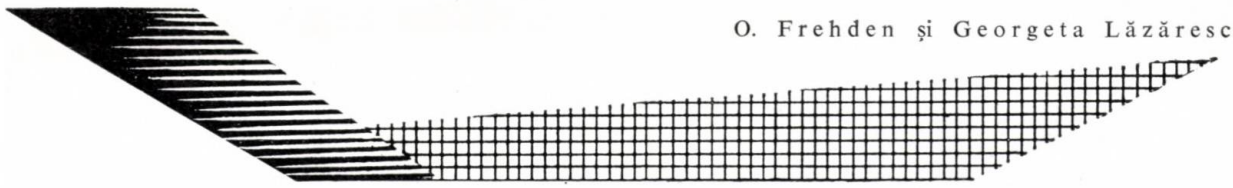
Mai trebuie menționată variația randamentului — 56%, 54%, 53%, 51%— în cazul stopării reacției la 340°C, la loturile cu proporția de NaOH/disulfonat de 9/1, 8/1, 7/1 și 6/1. Scăderea acestei valori (de la 56 la 51%) se poate explica prin scăderea vitezei de reacție (și deci reacție incompletă) în funcție de scăderea excesului de NaOH, care apoi este compensat de mărirea timpului de reacție și de micșorarea vitezei de descompunere.

BIBLIOGRAFIE

1. Vorojțov N. N.: Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților, Editura tehnică, București, 1954, pag. 287
2. *** Proces tehnologic ICECHIM.
3. Milner D. W., și Holdsworth E. C.: Pat. Brit. 727.715 (1955) C.A., vol. **50**, 1956, 5743.

Prepararea hidrazidei acidului izonicotinic prin condensare directă

O. Frehden și Georgeta Lăzărescu



Hidrazida acidului izonicotinic se prepară în general prin condensarea esterilor, clorurii sau anhidridei acidului izonicotinic cu hidratul de hidrazină. Cele mai uzuale metode de preparare a hidrazidei pornesc de la esterii acidului izonicotinic (metilic, etilic, butilic) și comportă, în linii generale, două faze:

a) Obținerea esterului prin esterificarea acidului izonicotinic cu alcoolul respectiv.

b) Obținerea hidrazidei prin condensarea esterului cu hidratul de hidrazină.

Lucrarea de față redă un nou procedeu de preparare a hidrazidei acidului izonicotinic într-o singură fază, și anume: condensarea directă a acidului izonicotinic cu hidratul de hidrazină. Procedeul se bazează pe formarea intermediară a sării de hidrazoniu a acidului, urmată de descompunerea termică a acesteia, la hidrazidă.

Metode cunoscute în literatură

Posibilitatea de preparare a hidrazidelor prin descompunerea termică a sărurilor de hidrazoniu ale acizilor, formate la rîndul lor din acizii respectivi și hidrat de hidrazoniu, conform reacțiilor:

$$R\cdot COOH + NH_2-NH_2 \longrightarrow RCOONH_3NH_2$$

$$R\cdot COONH_3NH_2 \longrightarrow RCONHNH_2 + H_2O$$

este menționată în literatură, cu aplicații în seria alifatică [1, 2].

În cazul hidrazidelor aromatice, reacția de descompunere termică nu reușește în general, iar pînă în anul 1957 nu se cunoașteau, în literatură, metode de preparare a HIN bazate pe condensarea directă a acidului izonicotinic cu hidratul de hidrazină.

Date fiind aplicațiile din seria alifatică și importanța pe care a luat-o HIN în ultimul deceniu ca medicament antituberculos, a fost considerat interesant studiul posibilității eliminării fazei de esterificare în prepararea hidrazidei și a aplicării, în acest caz, a reacției de descompunere termică a sării de hidrazoniu a acidului izonicotinic.

În anul 1957 au apărut în literatură studii întreprinse în acest sens de o serie de cercetători, care au ajuns la rezultate satisfăcătoare. Astfel, H. B. Thomasen [3] a ajuns la concluzia că reacția de descompunere termică a sărurilor de hidrazoniu, fiind o reacție de echilibru, se poate deplasa în sensul dorit, prin îndepărtarea apei de reacție din sistem:

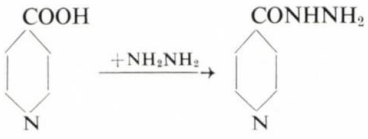
$$RCOONH_3NH_2 \rightleftarrows RCONHNH_2 + H_2O.$$

Metoda preconizează deci condensarea directă a acidului izonicotinic cu hidrat de hidrazină și distilarea discontinuă a apei formate în reacție, cu ajutorul unui antrenant. Se indică în acest scop substanțe nemiscibile cu apa, cu p. f. 120°C: alcoolii amilic, hexilic, octilic sau hidrocarburi: toluen, xilen, mezitilen.

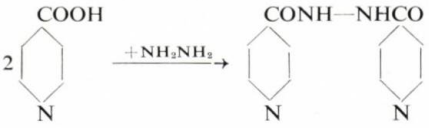
H. B. Thomasen presupune că mecanismul de reacție nu constă într-o singură descompunere termică a sării de hidrazoniu, ci în trecerea printr-o fază intermediară de ester sau anhidridă, în cazul folosirii alcoolului, respectiv hidrocarburii. Metoda, experimentată în laborator, prevede folosirea unui raport molar acid izonicotinic: hidrat de hidrazină de 1:1,3 și o concentrație a hidratului de hidrazină de 60%. Se lucrează cu antrenarea discontinuă a apei, prin distilarea azeotropă cu ajutorul alcoolului amilic. Nu se indică metoda de recristalizare (menționîndu-se doar că se face din alcool etilic), iar randamentul final în HIN pură este de 73% față de acid. Nu se indică randamentul pe faze.

Un alt studiu asupra condensării directe îl face cercetătorul Kai Kun Shun [4], care a pus la punct în laborator și a aplicat industrial un procedeu bazat pe același principiu.

Autorul arată că reacția de condensare:



se poate realiza cu randament mare în anumite condiții de reacție, a căror nerespectare duce la obținerea unui produs secundar, diizonicotinoilhidrazida:



Existența diizonicotinoilhidrazidei în produsul de reacție se poate semnala prin insolubilitatea acestei substanțe în apă, în comparație cu HIN, care este ușor solubilă. Prezența ei în produsul de reacție face ca acesta să fie insolubil în raportul 1:20 HIN: apă, la 20°C. Diizonicotinoilhidrazida are p.t. 265°C; HIN are p.t. 170—173°C.

Metoda prevede condensarea directă a acidului izonicotinic cu hidratul de hidrazină, fără antrenarea apei de reacție și fără nici un solvent. Se îndepărtează însă, la anumite perioade de timp, HIN formată în reacție.

În urma unor studii de laborator s-a stabilit o metodă de lucru care comportă patru condensări succesive pe același material, la temperatura de 129—130°C și raport molar acid izonicotinic: hidrat se indică randamentul de recristalizare, adică randamentul în HIN pură.

O altă metodă de condensare directă aparține cercetătorilor L. N. Pavlov, P. A. Gangreski și N. H. Poliacenko [5], care, aplicînd același principiu de lucru, recomandă antrenarea continuă a apei de reacție cu butanol (sistem ASTM), cu întoarcerea butanolului în vasul de reacție. Metoda folosește un raport molar acid izonicotinic: hidrat de hidrazină 1:2, cu mențiunea că la reciclarea filtratului se poate folosi raportul 1:1,2, și prevede recristalizarea din apă, fără a indica însă metoda exactă de lucru. Randamentul în hidrazidă de puritate 96—99%, folosită ca semifabricat în industria de medicamente, este de 81—87%, raportat la acid izonicotinic.

În concluzie, indicațiile recente din literatură arată că s-a demonstrat practic — pe scară de laborator și industrială — posibilitatea obținerii HIN-ei prin condensarea directă a acidului izonicotinic cu hidratul de hidrazină. Se formează intermediar sarea de hidrazoniu a acidului, care se descompune termic. Reacția de descompunere, fiind o reacție de echilibru, este avantajată de eliminarea apei de reacție, cu ajutorul unui antrenant, de obicei un alcool. După unele ipoteze, s-ar forma în acest caz, ca stadiu intermediar, esterul respectiv al acidului izonicotinic. Una dintre metode deplasează echilibrul prin eliminarea celui de-al doilea produs de reacție — hidrazida. În tabela 1 este redată descrierea schematică a metodelor indicate de literatură.

Tabela 1

Indicații din literatură	Hidrat de hidrazină concentrație, %	Raport molar acid izonicotinic: hidrat de hidrazină	Condensări, număr	Temperatura de reacție, °C	Timp de reacție, h	Antrenant	Mod de antrenare	Randament HIN brută, %	Recristalizare				HIN pură		Observații
									Agent	Raport agent: HIN	Temperatura, °C	Randament, %	Randament, %	Conținut, %	
[3]	60	1:1,3	2	—	6,5	alcool amilic	discontinuu	—	alcool etilic	—	—	—	73	98,5—99	Distilări discontinue de apă
[4]	—	1:1,4	4	129—130	13	fără	fără	85	apă	12:1	60	—	—	—	Patru filtrări intermediare de HIN
[5]	—	1:2 (1:1,2)	1	—	—	alcool butilic	continuu	—	apă	1:1	—	—	81—87	96—99	Antrenare continuă de apă (ASTM)

* Datele care lipsesc nu sînt indicate în literatura de specialitate.

de hidrazină 1:1,4. După fiecare condensare se filtrează HIN formată. Se obține un randament de 85,6% HIN brută (nu se specifică puritatea). După prima condensare randamentul este de 73%.

În metodă nu se specifică cum se realizează deshidratarea filtratului după separarea unei porțiuni de HIN filtrată, care, din cauza apei de reacție conținute, nu mai fierbe la 130°C decît după o prealabilă prelucrare. Se recomandă recristalizarea din apă, în proporție de 1:12 HIN: apă, la 60°C, dar nu

Menționăm că două din cele trei procedee [3, 5] indică o mărire considerabilă a randamentului final în HIN pură prin recuperări, care se fac fie prin reciclarea soluțiilor-mume, fie prin precipitarea acidului izonicotinic nereacționat.

Cercetări de laborator

La începutul cercetărilor de laborator autorii nu au avut la dispoziție întreaga literatură citată. Cuno-

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Pentru dozarea calciului și magneziului din soluții în care se află împreună în cantități extrem de mici, s-a pus recent la punct o metodă de titrare fotometrică. Metoda constă în adăugarea în soluția de analizat a unui colorant azoic în exces. Apoi se efectuează titrarea cu ajutorul acidului etilendiaminotetraacetic. Pe curba obținută apar două înclinații abrupte, care indică sfîrșitul titrării calciului și respectiv a magneziului. Titrările fotometrice obișnuite ale metalelor au, în general, o selectivitate redusă, ele permițînd determinarea cantității totale de metale conținută în soluție și nu a cantității existente din fiecare metal în parte. Noua metodă, în care colorantul azoic introdus are mai mult rolul de agent de titrare decît de indicator, permite dozarea selectivă a multor metale. Astfel, cuprul poate fi titrat selectiv, chiar în cazul cînd se găsește în cantități extrem de mici în prezența unor cantități mari de plumb, zinc, cadmiu sau a altor metale, prin folosirea piridil-azo-beta-naftolului cu care acesta formează un complex stabil. În unele cazuri, prin noua metodă de titrare fotometrică, cuprul și nichelul pot fi titrați consecutiv.

★

Fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, prin atacul apatitelor cu acid sulfuric, este mult mai avantajoasă din punct de vedere economic decît procedeul termic, prin care se obține fosfor elementar, care este apoi oxidat iar anhidrida rezultată, tratată cu apă. Cu toate acestea, procedeul pe cale umedă prezintă încă o serie de dezavantaje, dintre care principalul constă în faptul că acidul fosforic obținut conține o serie de impurități, antrenate din materia primă folosită. Dintre acestea, cea mai importantă impuritate o constituie fluorul care provine din fluorura de calciu existentă în apatită. La atacul apatitei cu acid sulfuric, fluorura de calciu se descompune, iar acidul fluorhidric rezultat reacționează cu bioxidul de siliciu existent, de asemenea, ca impuritate în fosfații naturali, formînd acid hidrofluosilicic care este antrenat în acidul fosforic.

Procedeul cel mai rațional de îndepărtare a fluorului constă în eliminarea lui din acidul fosforic înainte de concentrarea acestuia, prin precipitare cu ajutorul carbonatului de sodiu anhidru, conform reacției:

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiF_6 + CO_2 + H_2O$$

Silicofluorura de sodiu este folosită în fabricarea glazurilor și a sticlelor opalescente, ca agent coagulant pentru latex, ca insecticid și ca agent de fluorurare a apei.

Procedeul permite obținerea unei silicofluoruri cu un conținut de minimum 98%, cantitatea de fluor astfel recuperată fiind de minimum 80% din cea existentă în acidul fosforic.

În proces continuu, acidul fosforic rezultat cu un conținut de aproximativ 32% P_2O_5 este trecut într-un rezervor intermediar de decantare, în care este depozitat la temperatura de 57°C, timp de 12 ore pentru a depune cea mai mare parte din reziduurile solide antrenate. Soluția astfel decantată este trimisă, cu ajutorul unei pompe, într-un al doilea rezervor, în care este încălzită la 65°C; de aici, acidul fosforic este trimis la vasul de amestecare cu carbonatul de sodiu. Temperatura de 65°C este necesară pentru a evita depunerea cristalelor de ghips în timpul precipitării silicofluorurii de sodiu. Cantitatea de carbonat de sodiu introdusă este în proporție de 1,25—1,50 față de cantitatea de fluor existentă în acidul fosforic. Pentru a evita spumarea masei de reacție, se adaugă mici cantități de agenți antispumanți. Masa de reacție este trimisă apoi într-un vas de decantare unde, în 20 min, întreaga cantitate de silicofluorură de sodiu se depune. Acidul fosforic este apoi filtrat și supus concentrării. Precipitatul este spălat cu acid fosforic diluat și apoi cu apă, pentru a antrena urmele de acid fosforic reținute, și apoi uscat.

★

O trecere în revistă asupra progreselor realizate în ultimii ani, pe plan mondial, în procesele de hidrogenare și de dehidrogenare, reflectă importanța tehnico-economică deosebită pe care aceste procese o prezintă în numeroase ramuri ale industriei chimice.

Astfel, în sinteza amoniacului s-au realizat noi catalizatori, prin încălzirea oxizilor unor metale de tranziție, la 450—600°C, în prezența unor metale alcaline, în atmosferă inertă. În funcție de compoziția noilor catalizatori, aceștia permit obținerea amoniacului la temperaturi variind între 300 și 400°C și la presiuni de 100—300 at, cu un timp de contact de 0,5—50 s.

De asemenea, în problema catalizatorilor pentru amoniac au fost efectuate cercetări privind acțiunea adaosurilor de uraniu la catalizatorii pe bază de fier; s-au introdus noi modificări în construcția sobelor de cataliză, în special în ceea ce privește creșterea diametrului interior.

În domeniul hidrogenării grăsimilor a fost pusă la punct o nouă metodă de hidrogenare a acizilor grași nesaturați și a esterilor acestora, la presiuni de sub o atmosferă, folosind catalizatori în pat fluidizat. Drept catalizatori sînt folosiți nichelul sau paladiul pe suport de alumină sau de silice, la presiuni de 40 pînă la 200 mm col. Hg și la temperaturi de 200—260°C. Pentru hidrogenarea uleiului de soia s-a pus la punct un procedeu care folosește drept catalizator carbonilul de fier, la temperaturi variind între 180 și 200°C și la presiunea de 20 at, obținîndu-se produse cu indice de iod în jur de 100. Pentru hidrogenarea altor uleiuri vegetale au început să fie folosiți catalizatori pe bază de silicați de nichel și aluminiu, preparați prin amestecarea de soluții de azotat de nichel, sulfat de nichel, formiat de nichel și acetat de nichel, cu o pulbere fină de silicat de aluminiu.

În domeniul hidrogenării hidrocarburilor nesaturate, o atenție deosebită s-a acordat în ultimul timp hidrogenării selective. Catalizatorii folosiți în acest scop au fost preparați din cobalt, crom, cupru, fier, molibden, paladiu, platină, reniu, rodiu și zinc pe suport de aluminiu, cărbune activ, carbonat de calciu și silice. În acest sens, la hidrogenarea vinilacetilenei peste paladiu coloidal s-a constatat, de exemplu, că acetații de cupru și de plumb folosiți în mici cantități ca adaosuri măresc randamentul în butadienă, micșorînd în același timp cantitatea de butene formate. La hidrogenarea benzenului s-a reușit să se pună la punct un proces de trecere cantitativă a acestuia în ciclohexan, dacă reacția are loc în mediu de ciclohexanol. La hidrogenarea naftalinei s-a obținut un randament de trecere de 90% în tetralină, folosind drept catalizator un amestec de nichel-wolfram.

În hidrodesulfurarea produselor petrolifere rezultate prin cracare termică, catalizatorii pe bază de cobalt, molibden și alumină conținînd 0,01% arsen s-au dovedit a fi foarte activi. Desulfurarea benzenului brut s-a realizat în bune condiții folosind un catalizator de cobalt-toriu.

Tot pe linia selectivizării procesului de hidrogenare s-a constatat că la hidrogenarea 2-etilantrachinonei în prezența nichelului Raney, în mediu de dioxan este favorizată reacția de hidrogenare a nucleului, în timp ce într-un amestec de dioxan și un solvent polar, este favorizată reacția de hidrogenare a chinonei. Randamente bune (98%) s-au obținut la reducerea dinitrotoluenului la diamina corespunzătoare folosind drept catalizator paladiu pe cărbune sau nichel pe suport de silice, în absența oricărui solvent.

În procesele de dehidrogenare catalitică s-au depus eforturi similare pentru a le face cît mai selective. În acest sens rezultate pozitive s-au obţinut în dehidrogenarea butanului la butadienă cu catalizator de tip Al_2O_3-Cr_2O_3 pe suport de gel de alumină precipitat, în locul aluminei obţinute prin procedeul Bayer.

Pentru dehidrogenări de acest tip s-au obţinut, de asemenea, rezultate bune în ceea ce priveşte activitatea, stabilitatea şi selectivitatea catalizatorului, folosind, în locul bentonitei, o bentonită cu adaosuri de Cr_2O_3-Al_2O_3. La trecerea 2-butenei în butadienă, catalizatorii de tipul Fe_2O_3-Cr_2O_3-K_2O s-au dovedit superiori soluţiilor de silicat de potasiu.

Rezistenţe mecanice superioare fără o scădere a activităţii de dehidrogenare a olefinelor s-au realizat la catalizatori de tipul $CaNiPO_4$ prin încorporarea pînă la 30% de diatomit.

La dehidrogenarea 1-butenei şi a etilbenzenului la butadienă, respectiv la stiren, cu ajutorul catalizatorilor de tip $CaNiPO_4$ s-au îmbunătăţit randamentele şi s-a prelungit viaţa catalizatorilor prin adaos de 10—30% oxigen, în raport cu cantitatea de hidrocarburi supusă dehidrogenării.

La dehidrogenarea alcoolilor la aldehide şi cetone s-au înregistrat, de asemenea, noi progrese. În acest sens s-a pus la punct un nou procedeu de dehidrogenare în fază de vapori a metanolului la formaldehidă, cu ajutorul unui catalizator de argint, folosind drept promotor cuprul. De asemenea, se obţine cu randamente ridicate acetona anhidră, prin dehidrogenarea alcoolului izopropilic peste un catalizator folosind un metal nobil.

Noi progrese s-au realizat, de asemenea, în prepararea etil- şi dimetilstirenului, a divinilbenzenului, a vinilpiridinei şi vinilchinolinei, a *N*-metilpirolului, a *o*-viniltoluenului şi a carbazolului.

★

Îngrăşămintele moderne, solide şi lichide, necesită un acid fosforic cu o concentraţie de 76% P_2O_5, concentraţie realizată numai pornindu-se de la fosfor elementar. Avantajele economice pe care le prezintă acidul fosforic obţinut pe cale umedă au determinat efectuarea de noi cercetări pentru mărirea concentraţiei acestuia de la 55 la 76% P_2O_5. Încercările efectuate la nivel de pilot au permis să se tragă concluzii pozitive pentru realizarea unei instalaţii industriale. Evaporatorul folosit este de tipul evaporatoarelor cu cameră de combustie auxiliară. Aceasta este confecţionată din cărămizi refractare şi foloseşte drept combustibil gazul natural. Gazele de combustie, diluate cu aer proaspăt pentru reglarea temperaturii, sînt conduse printr-o conductă în evaporatorul propriu-zis, în care pătrund printr-un barbotor de grafit în masa de acid fosforic.

Evaporatorul confecţionat dintr-o cameră exterioară din oţel inoxidabil este căptuşit cu un strat de cărămizi antiacide, care au mai mult rolul de izolant termic, iar în interior cu un strat de cărămizi de grafit, singurul material care s-a dovedit a nu fi atacat de acidul fosforic la fierbere. După ce sînt barbotate prin masa de acid fosforic, gazele de ardere conţinînd şi particule de lichid, sînt evacuate, printr-o conductă de oţel inoxidabil căptuşită cu grafit, într-un separator cu şicane, confecţionat din cărămizi antiacide şi căptuşit în interior tot cu cărămizi de grafit. De aici, gazele sînt evacuate, printr-o conductă confecţionată din oţel inoxidabil, într-o coloană verticală, în care sînt răcite prin spălare cu apă, şi apoi evacuate în atmosferă.

Acidul fosforic, cu o concentraţie de 55% P_2O_5, depozitat într-un rezervor căptuşit cu plumb, alimentează continuu, pe la partea inferioară, evaporatorul. Din evaporator, acidul fosforic concentrat este evacuat printr-o conductă de prea-plin, confecţionată din oţel inoxidabil şi prevăzută cu manta de răcire cu apă, într-un rezervor din cărămizi refractare, care primeşte şi acidul antrenat de gaze şi depus în separator, printr-o conductă asemănătoare. Din acest rezervor intermediar, acidul fosforic concentrat este recepţionat într-un rezervor confecţionat din oţel şi căptuşit cu oţel inoxidabil. Întreaga instalaţie este condusă cu uşurinţă prin reglarea debitului de gaze naturale şi de aer în camera de combustie şi prin cantitatea de acid introdusă în evaporator. Controlul curent al concentraţiei acidului concentrat se face prin măsurarea în fiecare oră a densităţii acestuia. Pierderile de P_2O_5 în gazele evacuate nu depăşesc 1% din cantitatea de P_2O_5 introdusă la concentrare. La începutul procesului de concentrare, acidul fosforic spumează, dar după ce instalaţia intră în regim normal de funcţionare, acest fenomen nu mai creează dificultăţi, fapt de altfel confirmat şi de cantităţile mici de acid fosforic colectate de la separatorul de picături (sub 1%). În ceea ce priveşte deteriorarea instalaţiei, după o funcţionare de 520 ore nu s-au observat defecţiuni. Conţinutul de P_2O_5, sub formă de polifosfaţi, al acidului fosforic obţinut pe această cale este mai mare decît al celui obţinut din fosfor elementar. Conţinutul în fluor scade prin procesul de concentrare, de la 0,5—0,8% iniţial, la 0,2—0,3%.

Cu acidul fosforic obţinut prin concentrare în instalaţia descrisă s-au preparat îngrăşăminte lichide, de tipul 11-33-0 comparativ cu acid fosforic obţinut din fosfor elementar, obţinîndu-se produse cu proprietăţi similare. Totodată s-au preparat îngrăşăminte granulate de tipul 5-20-20 şi 13-39-0 cu rezultate, de asemenea, satisfăcătoare.

Investiţiile necesare unei instalaţii pentru concentrarea acidului fosforic de la 55 la 76% P_2O_5, pentru o capacitate de producţie de 100 t/zi P_2O_5, sînt apreciate la circa 600 000 ruble, iar cheltuielile de industrializare pe tona de P_2O_5, la aproximativ 6,5 ruble.

★

Concentrarea acidului fosforic obţinut pe cale umedă, de la un conţinut de 30% P_2O_5 la un conţinut de 55% P_2O_5, a fost realizată în condiţii avantajoase cu ajutorul unor evaporatoare de construcţie submersă de tipul celor folosite industrial în concentrarea soluţiilor de sulfaţi sau carbonaţi alcalini.

Dintre tipurile de evaporatoare folosite, cele mai răspîndite sînt următoarele:

— evaporatoare cu cameră de combustie auxiliară, în care se obţin gaze de ardere fierbinţi, care sînt introduse prin barbotare în concentratorul propriu-zis, alimentat continuu cu acid fosforic diluat;

— evaporatoare cu arzător submers, în care combustia are loc în masa de acid fosforic;

— evaporatoare în contracurent, în care acidul fosforic diluat este pulverizat la partea superioară a unui turn cilindric vertical şi căptuşit cu cărămidă de grafit; gazele de ardere introduse lateral la partea inferioară a turnului întîlnesc picăturile de acid fosforic în cădere, evaporînd o mare parte din apa existentă. Temperatura gazelor de ardere la intrarea în turn este de 700°C, iar la evacuare de circa 150°C. Drept combustibil în instalaţia descrisă a fost folosită păcura, într-o cameră de combustie aşezată în imediata apropiere a turnului de evaporare.

Reglarea temperaturii gazelor la intrarea în turnul de evaporare se realizează cu ajutorul unui curent de aer rece. Pentru concentrarea a 100 t P_2O_5 pe zi, de la 30 la 55% P_2O_5, sînt necesare 16 t de combustibil, iar puterea instalată este de 265 kW, faţă de 13 t combustibil şi 150 kW putere instalată în cazul evaporatoarelor cu arzător submers, care prezintă — din punctul de vedere al cheltuielilor de exploatare — avantaje nete. Singurul avantaj pe care îl prezintă totuşi evaporatorul în contracurent este faptul că, prin acest procedeu, concentraţia în fluor a acidului fosforic scade prin concentrare mult mai substanţial decît dacă concentrarea are loc în instalaţii cu arzător submers. Astfel, dacă se întrebuinţează un acid fosforic cu un conţinut iniţial de 1,95% fluor, după concentrarea prin evaporatorul în contracurent, conţinutul în fluor al acidului fosforic se reduce la 0,22%, în timp ce folosind aceeaşi materie primă, în cazul evaporatoarelor cu arzător submers, conţinutul în fluor scade numai la 0,60%.

Evaporatoarele cu arzătoare submerse au prezentat dezavantajul înlocuirii dese a arzătoarelor datorită coroziunii acestora de către acidul fosforic, dezavantaj care a fost înlăturat prin evitarea oricărui contact direct al acidului fosforic fierbinte cu metalele. În acest scop, arzătoarele au început să fie fabricate din grafit, ca de altfel şi întreaga căptuşeală a evaporatorului.

scînd reacția de preparare a hidrazidelor alifatice, prin descompunerea sărurilor de hidrazoniu respective [1, 2], autorii au aplicat această reacție în cazul sării de hidrazoniu a acidului izonicotinic.

Au fost cercetați în laborator următorii parametri:

1. Temperatura de reacție.
2. Concentrația reactanților.
3. Raportul molar al reactanților.
4. Timpul de reacție.
5. Îndepărtarea unuia dintre produșii de reacție:

a) îndepărtarea apei cu ajutorul unui antrenant;

b) filtrarea hidrazidei formate și reciclarea filtratului;

c) îndepărtarea simultană a ambilor produși de reacție: apa și hidrazida.

În urma studierii parametrilor de mai sus s-au stabilit condițiile optime de lucru la condensarea directă a acidului izonicotinic cu hidrat de hidrazină, și anume:

1. *Temperatura de reacție optimă*: 125—130°C. Reacția este posibilă, cu viteză mai mică, și la 115—120°C.

2. *Concentrația reactanților* (minimă): acid izonicotinic 98% și hidrat de hidrazină 1 000 g/l.

3. *Raportul molar* acid izonicotinic: hidrat de hidrazină — 1:1,4.

4. *Timpul de reacție optim* este de circa opt ore la 115—120°C și de circa patru ore la 125—130°C.

5. *Îndepărtarea produșilor de reacție* este obligatorie pentru obținerea unui randament satisfăcător și poate fi efectuată prin:

a) Îndepărtarea apei de reacție, de preferință în sistem continuu, cu un antrenant care asigură o temperatură de 125—130°C (de preferință alcool amilic, izoamilic, ulei de fuzel).

b) Îndepărtarea hidrazidei prin filtrări repetate în momentul în care reacția progresează încet dă rezultate satisfăcătoare, dar necesită prelucrarea filtratului pentru deshidratare.

c) Îndepărtarea ambilor produși de reacție, care dă rezultatele cele mai mulțumitoare, obținîndu-se în felul acesta o deplasare foarte bună a echilibrului în sensul formării hidrazidei.

Cercetările de laborator au arătat că reacția de condensare directă a acidului izonicotinic cu hidrat de hidrazină este posibilă, decurge cu randament optim la 125—130°C, cu îndepărtarea simultană a ambilor produși de reacție; reacția poate avea loc cu randament mai mic și la 115—120°C.

Partea experimentală

A. *Experiențe pentru determinarea principalilor parametri propuși*

1. *Temperatura de reacție.* S-a ales următorul mod de lucru (pe considerentul necesității eliminării apei care se formează în reacție):

Acidul izonicotinic și hidratul de hidrazină se încălzesc în prezența unui solvent antrenant pentru apă într-un balon cu fund rotund, prevăzut cu sistem de eliminare a apei tip ASTM. Apa antrenată se adună în eprubetă, iar alcoolul antrenat se reîntoarce în ciclul de reacție. S-a lucrat cu acid izonicotinic de concentrație 98% și hidrat de hidrazină 1 000 g/l. Raportul molar acid izonicotinic: hidrat de hidrazină = 1:2. Antrenantul folosit s-a luat în proporție volumetrică hidrat de hidrazină: antrenant 1:2.

Temperatura de reacție este în funcție de temperatura de fierbere a antrenantului. S-a lucrat cu alcool butilic și alcool amilic, la temperatură de circa 118°C, respectiv circa 130°C. După trecerea unui anumit timp de reacție, se răcește masa la 20°C și se filtrează HIN brută.

Randamentele obținute după un timp de reacție de opt ore au fost în medie de 80% HIN brută față de acid, folosind alcool butilic și circa 88% HIN brută față de acid, în cazul alcoolului amilic (tabela 2).

Tabela 2

Nr. experienței	Raport molar acid izonicotinic: hidrat de hidrazină	Temperatura medie, °C	Timp de reacție, h	Antrenant	Modul de antrenare	Randament în HIN brută față de acid izonicotinic, %
1	1 : 2	118	8	alcool butilic	continuu	80
2	1 : 2	130	8	alcool amilic	continuu	88
3	1 : 1,8	118	8	alcool butilic	continuu	80
4	1 : 1,4	118	8	alcool butilic	continuu	78
5	1 : 1,2	118	8	alcool butilic	continuu	70
6	1 : 1,4	118	10	alcool butilic	continuu	78
7	1 : 1,4	118	6	alcool butilic	continuu	60
8	1 : 1,4	118	4	alcool butilic	continuu	30
9	1 : 1,4	130	10	alcool amilic	continuu	83
10	1 : 1,4	130	8	alcool amilic	continuu	85
11	1 : 1,4	130	6	alcool amilic	continuu	76
12	1 : 1,4	130	4	alcool amilic	continuu	68
13	1 : 1,4	variază conform figurii 2	8	alcool butilic	discontinuu	77
14	1 : 1,4	130	8	—	o filtrare intermediară a HIN	80
15	1 : 1,4	130	7	alcool amilic	continuu cu o filtrare a HIN	92

* Experiențele reprezintă media datelor obținute.

Ele arată că viteza de reacție este mai mare în cazul unei temperaturi de reacție mai mari. Conținutul HIN brute a fost de circa 90% în cazul temperaturii de 118°C și circa 85% în cazul temperaturii de 130°C.

Hidrazida conține, în afară de un procent mic de acid izonicotinic nereacționat (1—4%), și o substanță insolubilă în apă, probabil un produs secundar de reacție [4].

2. *Îndepărtarea produșilor de reacție.* La orice reacție de echilibru, îndepărtarea unuia dintre produșii de reacție va deplasa echilibrul în sensul formării hidrazidei. Aceasta se poate realiza în trei moduri:

a) Eliminarea treptată a apei formate în reacție, în mod continuu sau prin distilări discontinue.

b) Eliminarea prin filtrări, la anumite intervale de timp, a hidrazidei formate și reîncălzirea în continuare a filtratului.

c) Eliminarea simultană a apei și a hidrazidei formate în reacție (combinarea metodelor *a* și *b*).

a) Eliminarea apei de reacție se poate realiza în două moduri:

continuu, într-un balon prevăzut cu sistem ASTM pentru antrenarea apei, în care se strînge apa,

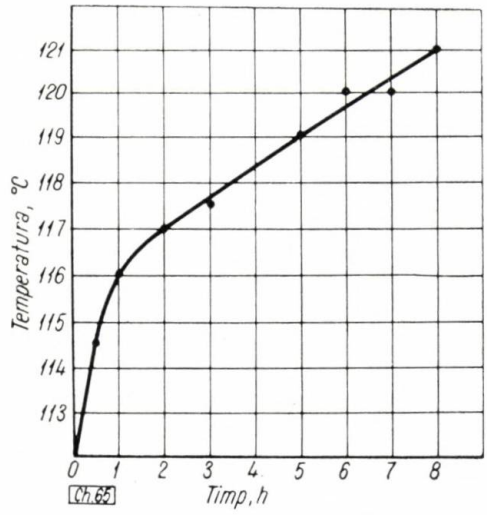


Fig. 1

antrenantul întorcîndu-se în ciclul de reacție; pe măsura eliminării apei, temperatura masei de reacție crește;

discontinuu, prin distilarea apei, tot cu ajutorul unui antrenant, în două sau trei etape, după efectuarea condensării în trepte. În acest caz, din cauza formării apei, în timpul condensării temperatura scade pe măsură ce reacția avansează.

În primul caz s-a lucrat în următoarele condiții: raport molar acid izonicotinic: hidrat de hidrazină — 1:1,4, antrenant — butanol în proporție volumetrică hidrat de hidrazină: butanol — 1:2. Timpul de reacție a fost de opt ore. Temperatura de reacție a variat conform figurii 1 (tabela 2, experiența 4).

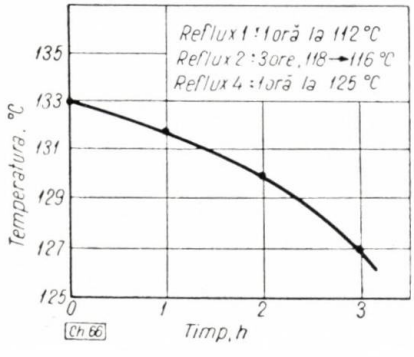


Fig. 2

În al doilea caz (tabela 2, experiența 13) s-a lucrat cu aceleași proporții de reactanți ca în cazul precedent. Condensarea a fost menținută o oră, după care s-a distilat apa formată. S-a refluxat din nou timp de trei ore, după care s-a făcut o a doua distilare. Refluxul al treilea a durat trei ore, fiind urmat de a treia distilare. În sfîrșit, al patrulea reflux a durat o oră. Timpul total de condensare la reflux a fost deci de opt ore. Temperaturile au variat conform figurii 2.

Randamentele nu au variat, obținîndu-se în general, în cele două cazuri, aceleași rezultate. S-a ales varianta cu eliminarea continuă, fiind mai simplu de executat.

b) Eliminarea hidrazidei pentru deplasarea echilibrului se poate realiza prin filtrări repetate ale produsului de reacție, la anumite intervale de timp. Filtratul se reciclează și se reîncălzește de 2—3 ori, eventual cu adăugarea de noi cantități de acid izonicotinic și hidrat de hidrazină.

S-a lucrat fără solvent, prin fierberea la reflux a acidului izonicotinic cu hidratul de hidrazină, temperatura de reacție fiind în acest caz de circa 130°C. La această temperatură (în cazul folosirii alcoolului amilic) s-a constatat că, după patru ore, randamentul nu mai crește în mod pronunțat. De aceea (tabela 2, experiența 14), lucrînd cu un raport molar acid izonicotinic: hidrat de hidrazină — 1:1,4, reacția a fost oprită după un timp de patru ore. Prin filtrare a fost obținută HIN brută, cu randament de circa 50% față de acid.

Filtratul a fost deshidratat prin încălzire în vid și apoi condensat. După un nou reflux de patru ore a fost obținută, prin filtrare, o nouă cantitate de HIN brută, reprezentînd un randament de circa 30% față de acid. Cantitățile mici de reactanți cu care s-a lucrat în laborator nu au permis o nouă reluare a filtratului, dar acest lucru este realizabil pe scară industrială. Rezultatele obținute conform acestui mod de lucru sînt satisfăcătoare, chiar numai după două condensări în trepte. Încercările efectuate (*a* și *b*) au arătat că ambele metode sînt aplicabile, prezentînd însă dezavantajul obținerii unor randamente relativ mici și necesitatea prelucrării filtratului între două condensări (metoda *b*).

c) Eliminarea simultană a apei și a hidrazidei a fost aplicată în felul următor: eliminarea continuă a apei din reacție, în sistem ASTM, cu ajutorul unui antrenant care să asigure temperatura de reacție de 130°C, făcînd în același timp și condensări în trepte, cu filtrări intermediare ale HIN formate, la anumite intervale de timp. Acest procedeu a fost ales pentru obținerea unei deplasări cît mai mari a echilibrului de reacție; practic această deplasare nu se poate realiza cu butanol, deoarece, la temperatura de fierbere pe care o dă, viteza de reacție este mai mică și după patru-cinci ore nu se poate filtra încă hidrazida.

Lucrînd însă cu alcool amilic, deci la temperatura de 130°C, cu un raport molar de 1:1,4, se poate face filtrarea hidrazidei nu în momentul în care încetează scoaterea apei, ci după patru ore, cînd randamentul crește din ce în ce mai încet.

După filtrarea primei porțiuni de HIN, filtratul se reciclează (fără a mai fi necesară deshidratarea) și se reîncălzește încă trei ore. Hidrazida formată se filtrează din nou, obținîndu-se astfel a doua porțiune de substanță. În acest mod, după numai două condensări (deci o singură reluare a filtratului) se obține

un randament în HIN brută de 68+24 = 92% față de acid. La prepararea unor cantități industriale de HIN, filtratul se poate relua de trei-patru ori, eventual cu adăugarea a noi cantități de reactanți.

Acest procedeu prezintă avantajul că permite o deplasare foarte mare a echilibrului de reacție, în sensul formării hidrazidei, și în același timp evită descompunerea HIN formate și reacțiile secundare, care ar avea loc printr-o încălzire prelungită la temperatura de 130°C.

B. *Modul de lucru stabilit în laborator*

În urma cercetărilor de laborator s-au stabilit două moduri de lucru, unul folosind alcool amilic, cu îndepărtarea ambilor produși de reacție, și al doilea (cu randamente mai mici, dar mai simplu) folosind ca antrenant al apei de reacție alcoolul butilic.

Varianta I *(alcool amilic)*. A fost utilizat un balon de 250 ml, cu fund rotund, prevăzut cu sistem de antrenare continuă a apei ASTM și cu termometru încălzit pe baia de ulei sau electrică. S-a lucrat fără agitare, care poate fi prevăzută însă pentru instalația industrială.

Se introduce în balon acidul izonicotinic (0,2 moli) = 25 g 98%=24,6 g 100%, peste care se toarnă hidratul de hidrazină 1 000 g/l (0,28 moli) =14 g, agitîndu-se manual. Masa de reacție se încălzește de la sine la circa 50°C. În balon se adaugă 40 ml alcool amilic sau izoamilic sau ulei de fuzel, care este cel mai ieftin și provine de la rectificarea industrială a alcoolului etilic și conține, în principal, alcoolii: amilic, izoamilic și butilic, în amestec. Se fierbe la reflux lent timp de patru ore, apa strîngîndu-se în eprubeta ASTM și alcoolul reîntorcîndu-se în masa de reacție. Pe măsură ce reacția înaintează, temperatura se ridică de la 125 la 130°C. După patru ore se răcește la circa 70°C și se evacuează balonul într-un pahar Berzelius. După ce s-a răcit la 20°C, se filtrează prin pîlnie Büchner și se obțin (după spălarea pe filtru cu 5 ml etanol) circa 20,5 g HIN brută cu conținut de 88%, deci 18 g HIN pură (randament 66% față de acid).

Filtratul se readuce în balon, se reîncălzește la temperatura de fierbere și se elimină din nou apa. Reacția se oprește după trei ore, cînd se evacuează din nou balonul și se filtrează în aceleași condiții. Se obține o nouă porțiune de HIN brută de 8,2 g, 80% puritate, deci 6,6 g substanță pură (randament 24% față de acid).

Randamentul total, la faza de hidrazidă brută, este deci de circa 90% (raportat la acid). Filtratul se poate relua din nou, eventual cu adăugare de noi cantități de reactanți.

Recristalizarea produsului brut se face astfel: cele 28,7 g HIN brută se dizolvă, la 60°C, în 72 g apă. Se filtrează insolubilele, iar filtratul se decolorează cu 0,4 g cărbune, timp de 10—15 min, la 60°C. După filtrare și răcire se obțin 16 g HIN pură, corespunzătoare unui randament la recristalizare de 65%.

În apă rămîne o mare cantitate de hidrazidă, care poate fi recuperată prin reutilizarea apelor-mume la noi recristalizări. În felul acesta, randamentul total la recristalizare poate ajunge la 85%.

Randamentul în HIN pură față de acid izonicotinic este de 58%, considerînd randamentul la recristalizare de 65%, și de 76%, considerînd randamentul la recristalizare de 85%.

Varianta a II-a *(alcool butilic)*. Se lucrează cu aceeași aparatură și cu aceleași cantități de reactanți. Se adaugă 30 ml alcool butilic (în loc de alcool amilic) peste amestecul de acid izonicotinic și hidrat de hidrazină.

Se începe încălzirea și eliminarea apei. Temperatura ajunge, într-o jumătate de oră, la 115°C și apoi se ridică spre 122°C. Se oprește reacția după opt ore. Se evacuează balonul și se filtrează hidrazida formată, ca și în cazul primei variante. Se obțin 23 g HIN brută de 90% puritate, deci 21 g HIN pură (randament 78% față de acid). Recristalizarea se face în aceleași condiții, obținîndu-se, în prima parte, 13,6 g HIN pură. Randamentul în HIN pură față de acid este de 50% (considerînd randamentul la recristalizare de 65%), respectiv 65% (considerînd randamentul la recristalizare de 85%).

Concluzii

Lucrarea verifică și confirmă datele din literatura de specialitate și prezintă un nou procedeu de preparare a hidrazidei acidului izonicotinic în două variante.

Pe baza cercetărilor de laborator, autorii au ajuns la concluzia că randamentul optim și scurtarea timpului de reacție s-ar putea realiza printr-un procedeu nou, și anume prin îndepărtarea simultană a apei și a hidrazidei formate în reacție. Experiențele efectuate au arătat că după prima variantă randamentul optim de circa 90% HIN brută poate fi obținut numai cu o singură reluare a filtratului. Procedeul preconizat poate utiliza ca antrenant și un produs ieftin: uleiul de fuzel.

Varianta a doua este mai simplu de efectuat decît prima, dar are randamente mai scăzute, și anume 80% HIN brută, raportat la acid.

BIBLIOGRAFIE

1. Curtie T., Franzen A.: Ber. 1902, pag. 3239.
2. Adams R.: Organic Reactions, vol. III, 1946, pag. 366.
3. Thomasen H. B.: Acta Chimica Scand., 1957, nr. 10, pag. 1787.
4. Kai Kun Shun (Shanhai); Mediținskaia promîșlennosti S.S.S.R., 1957, nr. 4, pag. 19.
5. Pavlov L. V., Gangreski P. A., Poliacenko N. M.: Brevet U.R.S.S. 106. 220,1957.

Spectroscopie chimică aplicată

III. Surse de excitare

M. Sterghiu-Frimescu și D. Săndulescu

Metoda de analiză spectrală se bazează pe una dintre caracteristicile interacțiunii radiație-atom, și anume emisiunea sub formă de radiație a energiei nivelului atins de atom în urma excitării termice sau electrice. În continuare sînt prezentate diferite procedee de excitare a atomilor, folosite ca surse de radiație în spectroscopia de emisie, clasificate după natura energiei de excitare:

- Energia de excitare
  - energia termică
    - flacără
    - torță de înaltă frecvență
  - energia electrică (descărcări electrice)
    - la presiune atmosferică
      - arc electric
      - scînteie electrică
      - arc-scînteie
    - la presiune redusă
      - cu electrozi de aluminiu
      - fără electrozi
      - cu catod perforat

Sursele de excitare în analiza spectrochimică îndeplinesc următoarele funcțiuni:

a) asigură vaporizarea și disocierea probei de analizat;

b) asigură excitarea atomilor în scopul emisiei spectrului caracteristic.

Ambele funcțiuni influențează în mare măsură structura spectrului și intensitatea liniilor spectrale; astfel, caracterizarea unei surse de excitare trebuie făcută pe baza cunoașterii acestor două caracteristici, care în același timp limitează și domeniul de aplicare.

1. Flacăra

Una dintre cele mai vechi tehnici folosite în spectroscopia de emisie constă în excitarea spectrelor atomice în flacăra de ardere a gazelor. Intensitatea relativă a radiației emise este funcție de cantitatea de element analizată.

Excitarea în flacără se datorește ciocnirilor între atomii substanței de probă și speciile moleculare rezultate prin arderea gazelor ca CO_2, H_2O, O_2, OH etc.

Aceste ciocniri corespund unui transfer de energie care poate fi suficient pentru excitarea nivelurilor inferioare de energie ale atomilor; excitarea este limitată numai la un număr redus de elemente, în special metale alcaline și alcalino-pămîntoase, care au potențiale de excitare scăzute. În unele cazuri, această posibilitate de excitare redusă prezintă avantaje, deoarece elimină interferențele în prezența unui număr mare de elemente cu potențiale de excitare ridicate.

Caracteristica importantă a flăcării este temperatura, care depinde, în afară de regimul de ardere, de natura gazelor combustibile (Calcule și probleme de chimie fizică, vol. I, cap. XII, Ed. tehnică, 1959). În tabela 1 sînt prezentate temperaturile maxime obținute cu diferite gaze combustibile în amestec cu aerul sau cu oxigenul.

Din examinarea datelor din tabela 1 se observă că amestecurile aer-acetilenă și oxigen-acetilenă dau temperaturile cele mai ridicate, datorită reacției endoterme de formare a acetilenei din elemente. Amestecurile aer-cianogen sau hidrogen-fluor permit obținerea unor temperaturi ridicate dar se utilizează numai într-o măsură mică.

Părțile componente principale ale unui fotometru cu flacără sînt reprezentate în figura 1: dispozitivul de introducere a substanței în flacără prin pulverizare fină, arzătorul și dispozitivul optic. După modul de construcție, arzătoarele pot fi împărțite în două categorii: cu amestecul de gaze combustibile înainte

de arzător și cu alimentarea separată a arzătorului cu gazele de combustie.

În general, cele mai bune rezultate sînt obținute cu arzătoarele din prima categorie. Arzătoarele trebuie să fie confecționate din material rezistent la coro-

Tabela 1

TEMPERATURILE DE COMBUSTIE ALE UNOR AMESTECURI UTILIZATE ÎN SPECTROFOTOMETRIA DE FLACĂRĂ

Gaze combustibile	Amestec de combustibil	Temperatura maximă, °C	
		experimental	calculat
Carbon pulverizat	oxigen	—	3 050
	aer	—	1 970
Oxid de carbon	oxigen	2 350	2 160
	aer	1 900	—
Hidrogen	oxigen	2 550—2 660	2 690
	aer	2 000—2 040	2 115
Metan	oxigen	—	2 720
	aer	1 875	1 955
Etan	oxigen	—	—
	aer	1 895	—
Propan	oxigen	—	2 850
	aer	1 925	1 925
Butan	oxigen	2 900	2 910
	aer	1 895	1 930
Acetilenă	oxigen	3 100	2 050
	aer	2 125—2 400	—

ziune, iar construcția lor trebuie să asigure îndeplinirea următoarelor condiții:

— să producă o flacără stabilă cu o formă și structură bine definite și reproductibile;

— să elimine eventuala condensare pe pereți a ceții care alimentează flacăra;

— să împiedice propagarea flăcării în interiorul conductelor de gaze în eventualitatea « reîntoarcerii » flăcării.

Excitarea în flacără fiind folosită în mod curent la determinarea constituenților în soluție apoasă, sistemul cel mai indicat de introducere a probei în sursă este pulverizarea fină într-un atomizor; astfel, flacăra este alimentată continuu cu soluție, obținîndu-se o bună uniformitate și reproductibilitate a flăcării.

Alegerea gazului combustibil și a modelului de instalație se face pe baza următoarelor considerații:

— să se asigure o compoziție constantă a gazelor de alimentare a arzătorului;

— să se purifice ușor gazele;

— să se asigure o presiune constantă;

— să se asigure un debit constant;

— să prezinte o sensibilitate ridicată, deci să ofere posibilitatea excitării unui număr cît mai mare de atomi.

Cu ajutorul flăcării aer-acetilenă s-au determinat satisfăcător 31 elemente (Ag, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Ga, Gd, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pd, Rb, Rh, Ru, Sr, Th, Y, Zn), cu o precizie în limitele 5—10%.

Spectrul obținut cu excitarea în flacără este relativ sărac în linii: fondul este constituit în cea mai mare parte din benzile moleculare ale vaporilor de apă.

Interferențe și influențe în emisia flăcării. Variațiile presiunii aerului modifică mult condițiile de pulverizare și de combustie; se modifică temperatura și dimensiunile flăcării, cantitatea și viteza picăturilor de lichid care intră în flacără. Mărirea presiunii are ca efect micșorarea zonei cu temperatura ridicată a flăcării.

Variația presiunii acetilenei are ca efect modificarea temperaturii și a formei flăcării; mărirea debitului de acetilenă mărește zona cu temperatură ridicată din flacără.

Neregularitățile debitului de alimentare cu lichid se datoresc variațiilor de tensiune superficială. Aceste variații sînt provocate de modificarea temperaturii sau de modificarea compoziției soluției; astfel, acizii și amoniacul micșorează tensiunea superficială, iar sărurile minerale o măresc. Solvenții organici micșorează considerabil tensiunea superficială, dar au ca efect și modificări mari în regimul de combustie al gazului.

Funcționarea aparatului într-un loc nepotrivit, cu atmosferă încărcată cu praf sau fum de tutun, sau utilizarea unor reactivi impurificați cu Na^+, K^+, Ca^{2+} conduce la erori importante în determinarea spectrofotometrică cu flacără. De asemenea, utilizarea hîrtiei de filtru impurificate sau a unor tuburi de cauciuc insuficient curățate introduce în flacără cantități mari de metale alcaline și alcalino-pămîntoase și poate provoca astfel erori foarte mari.

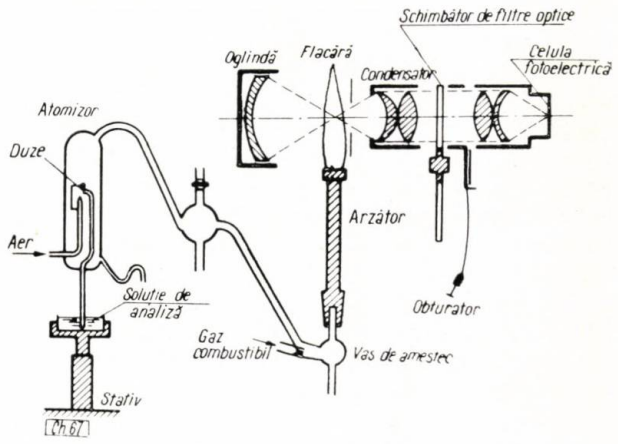


Fig. 1. Fotometru cu flacără, Zeiss-Jena.

O altă sursă de erori care va fi discutată ulterior este constituită de posibilitatea reacțiilor în flacără și de influența cationilor și anionilor din probă asupra intensității radiației emise.

2. Torța de înaltă frecvență

Această sursă de excitare este constituită de o descărcare electrică unipolară care apare într-un circuit oscilant de înaltă frecvență (în domeniul

10^7Hz şi la cîteva mii de volţi). Aprinderea iniţială a spaţiului de descărcare poate fi realizată în mai multe moduri, de exemplu prin atingerea cu un conductor izolat, prin încălzirea prealabilă a spaţiului de descărcare, prin aplicarea unui cîmp electric intens dat de un vîrf ascuţit etc. Descărcarea care apare după îndepărtarea acţiunii exterioare de aprindere iniţială

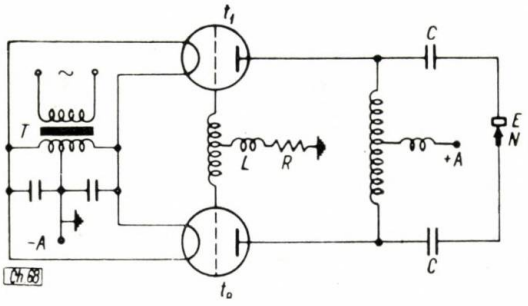


Fig. 2. Schema circuitului electric pentru obţinerea torţei de înaltă frecvenţă.

emite o lumină slab colorată în verde-albăstrui. În figura 2 este prezentată schema circuitului oscilant folosit la obţinerea torţei de înaltă frecvenţă.

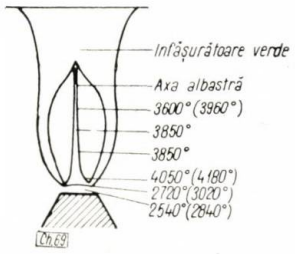


Fig. 3. Structura torţei de înaltă frecvenţă.

Forma şi structura torţei de înaltă frecvenţă şi temperaturile diferitelor zone sînt reprezentate schematic în figura 3. Valorile observate ale temperaturii sînt exprimate în °K pentru o frecvenţă de $6{,}25 \cdot 10^7$ Hz; valorile din paranteze corespund frecvenţei de $8{,}45 \cdot 10^7$ Hz.

Introducerea în torţă a probei de analizat se poate face, ca şi în cazul flăcării, prin pulverizare într-un curent de aer; din datele obţinute experimental reiese că acest mod de alimentare este nepotrivit, datorită neuniformităţii; aceasta face ca torţa de înaltă frecvenţă să fie întrebuinţată în analiza spectroscopică numai într-o măsură limitată.

Posibilităţile de excitare din torţă sînt în general comparabile cu cele din flacăra acetilenă-aer, cu excepţia metalelor alcaline, care prezintă sensibilităţi mai ridicate în flacără. Această comportare specială se datoreşte probabil unei distribuţii anumite a atomilor în diferite stări de excitare, în funcţie de temperatură; funcţia de distribuţie prezintă probabil un maximum pentru o anumită temperatură. După indicaţiile teoriei excitării atomilor în funcţie de temperatură, fracţiunea de atomi excitaţi la temperatura torţei (3 500°K) este inferioară fracţiunii excitate la temperatura flăcării (2 500°K).

3. Descărcarea în arc electric

Metoda cea mai potrivită şi deci cea mai întrebuinţată pentru excitarea atomilor este arcul electric obţinut între electrozii confecţionaţi din materialul de cercetat sau între electrozii din cărbune spectral pur, dintre care unul conţine proba de analizat. Temperaturile de lucru ale arcului sînt ridicate, între 3 000 şi 8 000°C, şi depind de densitatea de curent, forma electrozilor şi natura lor. Aceste temperaturi înalte asigură volatilizarea materialului de analizat în spaţiul de descărcare.

În regimul de funcţionare al arcului, descărcarea este constituită din particule încărcate electric; ciocnirea între particule produce excitarea, şi din această cauză excitarea va depinde şi de temperatura gazului electronic existent în arc. Trebuie remarcat că excitarea în arcul electric, deşi este în mare măsură de natură termică (şi în general poate fi considerată exclusiv de această natură), nu poate fi totuşi riguros considerată ca o sursă termică, din cauza cîmpului electric dintre electrozi, care accelerează particulele încărcate.

Descărcarea în arc este caracterizată printr-o cădere de potenţial catodică mică şi o densitate de curent ridicată. Mecanismul descărcării este interpretat prin existenţa unei emisii termoelectronice; intensitatea curentului de electroni emişi prin acest efect depinde de temperatura şi de potenţialul aplicat.

În coloana unui arc între electrozii de cărbune există următoarele particule: atomi N, O, C, molecule $(CN)_2$, NO, N_2,O_2, C_2, electroni, atomi şi molecule ionizate. Compoziţia acestui gaz electronic are o importanţă esenţială în determinarea energiei de excitare, care este legată de potenţialul de ionizare efectiv al gazelor. Astfel, în analiza minereurilor cu o compoziţie complexă, în coloana arcului apar, în afară de speciile moleculare indicate, specii caracteristice materialului introdus într-unul dintre electrozi; potenţialul efectiv de ionizare al gazului va depinde de potenţialul de ionizare al fiecărei specii moleculare, dar rolul determinant îl are specia cu potenţialul mai scăzut. Potenţialul de ionizare al gazului arcului va fi practic identic cu potenţialul de ionizare al unui metal alcalin (pentru care această mărime are valori foarte mici), dacă acesta a fost prezent în probă sau a fost adăugat într-o concentraţie minimă de 5%.

Intensitatea liniei spectrale emise de un atom depinde de potenţialul respectiv de excitare şi de potenţialul de ionizare efectiv al gazului electronic din arc.

Dacă potenţialul de excitare al liniei unui atom este inferior potenţialului de ionizare efectiv al gazului din arc, linia va fi excitată într-o măsură foarte mare şi, invers, în cazul cînd potenţialul de ionizare caracteristic este superior potenţialului de ionizare efectiv, excitaţia corespunzătoare va fi slabă sau nulă.

Caracteristicile excitării atomului sînt legate direct de configuraţia electronică a atomului: elementele cu un singur electron periferic (metalele alcaline) au potenţiale de excitare mici, spre deosebire de elementele cu un număr mare de electroni periferici (halogenii şi gazele rare). Rezultă că dificultatea de excitare creşte de la stînga spre dreapta în sistemul periodic al elementelor. Un alt factor care influenţează excitarea este dimensiunea atomului; la elementele cu acelaşi număr de electroni periferici, cele cu dimensiuni mai mari sînt mai uşor de excitat, din cauza

unei distanțe mari între nucleu și electron, deci din cauza unei forțe electrostatice de atracție mai reduse. Din această cauză, elementele mai grele dintr-o grupă sînt excitate mai ușor (1,84 V pentru Li, față de 1,38V pentru Cs).

O expunere succintă dar suficientă pentru înțelegerea mecanismului de transfer al energiei între atom și radiație va fi prezentată într-o lucrare ulterioară; trebuie să reținem că excitarea în arc conduce la spectre cu multe linii, în cea mai mare parte datorite atomilor neutri.

Mecanismul arcului de curent continuu. Arcul electric de curent continuu fiind o sursă polarizată, este normal ca el să fie caracterizat printr-o anumită distribuție a sarcinilor; particulele încărcate negativ se vor găsi într-o concentrație mare în vecinătatea polului pozitiv, și invers. Electronii eliberați de catod sînt accelerați în spațiul de descărcare dintre electrozi de un gradient de potențial stabilit între cei doi electrozi. Prin ciocnire cu anodul electronii ridică temperatura acestuia și astfel sînt eliberați ionii pozitivi din materialul electrodului. Ionii pozitivi se deplasează spre catod, unde, din cauza concentrației lor ridicate, formează o regiune întinsă de particule pozitive în care electronii sînt accelerați într-o mare măsură. În imediata apropiere a catodului se poate stabili existența unei zone foarte înguste a spațiului pozitiv menționat; această zonă limitată, denumită *pată catodică* (strat catodic), cu temperatură foarte ridicată, este izvorul emisiei termoelectronice. Intensitatea radiației emise din pata catodică poate fi de 10—20 ori mai mare decît cea corespunzătoare coloanei centrale a arcului; pentru determinarea concentrațiilor extrem de mici se poate folosi ca sursă de excitare pata catodică.

În apropierea anodului, din cauza excesului de electroni, se stabilește o regiune negativă. Coloana axială a arcului conține concentrații relativ egale de ioni pozitivi și electroni. Curentul de descărcare este condus de ionii pozitivi și electroni; din cauza mobilității ridicate, electronii contribuie într-o măsură mai mare la conductibilitatea electrică. Instabilitatea arcului de curent continuu se poate explica prin deplasarea continuă a petei catodice; din această cauză, tensiunea și intensitatea curentului de descărcare variază mult și, bineînțeles, se modifică în mod corespunzător și temperatura. Modificarea temperaturii are drept efect variația vitezei de volatilizare a probei; astfel se explică nereproductibilitatea excitării.

Arcul de curent continuu. Montajul electric al arcului este simplu și ușor de improvizat; figura 4 reprezintă un montaj obișnuit în cazul unui arc de curent continuu cu o tensiune de 50—250 V. Este recomandabilă utilizarea unor tensiuni ridicate, care are drept efect obținerea unui arc mai stabil. Stabilitatea arcului de curent continuu este ridicată și prin utilizarea unei inductanțe L, cu o valoare cît mai mare; sensibilitatea este într-o oarecare măsură redusă prin mărirea valorii L, dar variațiile de tensiune și intensitate sînt mult reduse (în cazul unui arc fără inductanță, aceste variații pot atinge valori de 50%).

În scopul ridicării stabilității arcului se poate utiliza și electrodul inferior rotitor, cu o frecvență de 600 rot/min. De asemenea, se poate indica utilizarea unui electrod superior perforat, prin care se aspiră aerul; procedeul mărește stabilitatea și în același timp asigură o bună volatilizare a probei.

Pentru alimentare se poate utiliza un grup convertizor sau un redresor cu mercur și cu seleniu pentru ambele alternanțe cu o putere de 4—5 kW; în unele cazuri este recomandabilă utilizarea unui curent pulsatoriu, care asigură arcului o sensibilitate ridicată (fig. 5).

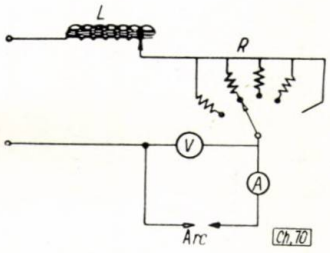


Fig. 4. Schema circuitului de alimentare a unui arc de curent continuu.

În comparație cu excitarea prin scînteie, arcul este caracterizat printr-o sensibilitate ridicată și prin faptul că spectrele sînt mult mai reprezentative. Pentru scopuri cantitative, după cum se va arăta ulterior, utilizarea arcului este, de asemenea, potrivită, deoarece asigură completa ardere a probei. Pentru o bună funcționare trebuie să se asigure o

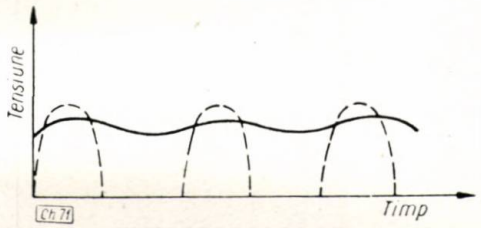


Fig. 5. Curba tensiune-curent — timp în cazul unui curent pulsatoriu (redresarea unei singure alternanțe).

stabilizare a arcului, mărind astfel reproductibilitatea procedeului de excitare, care este în general inferioară excitării prin scînteie.

În general, arcul de curent continuu, de joasă și de înaltă tensiune, este folosit curent la analiza calitativă și cantitativă a probelor în formă de pulbere (minereuri, roci) precum și la analiza impurităților din probe metalice și nemetalice solide. În arc se pot excita peste 70 elemente. Proba de analizat este de ordinul 10—50 mg.

Arcul de curent continuu nu se conformează legii lui Ohm, deoarece rezistența coloanei de arc variază invers proporțional cu intensitatea curentului. Pentru relația tensiune-curent în arcul cu electrozi de cărbune sau metal se poate folosi o ecuație de forma:

$$V = \alpha + \beta l + \frac{\gamma + \delta l}{i} \text{ (Ayrton)},$$

în care l este lungimea arcului, i — intensitatea, V — tensiunea și α, β, γ, δ — constante caracteristice (fig. 5).

Pentru aprinderea arcului de curent continuu, electrozii se apropie pînă la scurtcircuit și apoi se depărtează la distanța dorită.

Arcul de curent continuu de înaltă tensiune (sau arcul întrerupt) poate fi considerat ca o variantă a

arcului de curent alternativ de înaltă tensiune descris în continuare. Întreruperea arcului se poate realiza prin dispozitive mecanice sau electronice. Arcul de

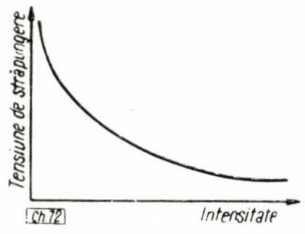


Fig. 6

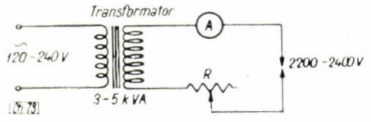


Fig. 7

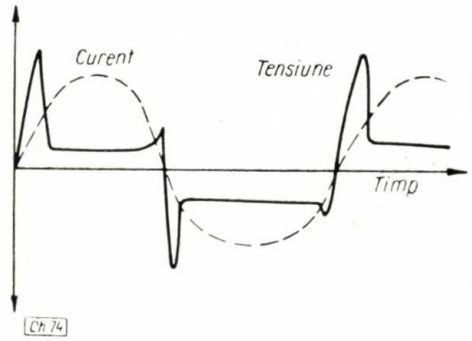


Fig. 8

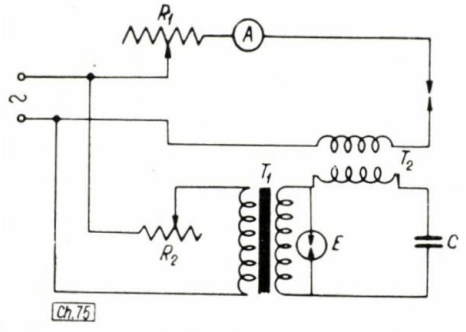


Fig. 9

Fig. 6. Caracteristica tensiune-curent a arcului electric de curent continuu.

Fig. 7. Montajul electric pentru obținerea arcului electric de curent alternativ de înaltă tensiune.

Fig. 8. Diagrama tensiune și curent în funcție de timp la descărcarea arcului de curent alternativ de înaltă tensiune.

Fig. 9. Schema electrică a unui arc Pfeilsticker.

înaltă tensiune are o bună stabilitate și o sensibilitate ridicată.

Transportul de masă care însoțește curentul electric de descărcare se face de la anod la catod. Proba se introduce, în general, în electrodul inferior, care este anodul, iar determinările se fac pentru un anumit timp de descărcare, suficient ca din transportul corespunzător să se stabilească concentrația elementului căutat. În cazul cînd este necesară o ridicare a sensibilității se poate utiliza și procedeul *petei catodice*, conform căruia electrodul inferior este catodul și poartă proba care trebuie volatilizată. Metoda necesită numai 2—3 mg probă, este foarte sensibilă, dar din cauza dificultăților de focalizare și de menținere a focalizării pe panta spectrografului în timpul excitării este greu de aplicat în practică.

Arcul electric de curent alternativ. În arcul electric de curent alternativ pot fi excitate aceleași elemente ca și în arcul de curent continuu.

Temperatura la un curent de 10 A este mai mică decît cea corespunzătoare în curent continuu; volatilizarea este mai lentă și sensibilitatea mai redusă; din această cauză, pentru analiza rocilor se utilizează intensități mari de curent, de 15—20 A.

Arcul de curent alternativ prezintă avantajul de a asigura o volatilizare regulată a probei în arc, spre deosebire de cazul curentului continuu, ceea ce explică utilizarea lui ca o sursă obișnuită în scopuri cantitative.

În figura 7 este reprezentat un montaj simplu pentru obținerea unui arc de curent alternativ de înaltă tensiune. Transformatorul este de tipul obișnuit, de 5 kVA, și ridică tensiunea în secundar de la 120 la 2 200 V; rezistențele R permit reglarea intensității curentului de descărcare la valoarea dorită. Electrozii sînt introduși într-o cutie specială, pentru a apăra pe operator de pericolul electrocutării. Arcul este inițiat prin apropierea electrozilor și apoi prin îndepărtarea lor la o distanță dorită, de 0,5 — 1,5 mm.

Diagrama tensiunii de străpungere și a curentului de descărcare în funcție de timp este reprezentată în figura 8.

Curentul urmează variația sinusoidală cunoscută, dar tensiunea variază într-un mod complex, ridicîndu-se brusc pînă la atingerea valorii de străpungere și scăzînd rapid la aproximativ 60 V — valoare constantă în aproape jumătate din perioadă. Tensiunea are o creștere mică, corespunzătoare caracteristicii negative a arcului de curent mic, datorită creșterii de rezistență cu descreșterea curentului; apoi se anulează. Rezultă că arcul de înaltă tensiune de curent alternativ este de fapt un arc de joasă tensiune în cea mai mare parte a funcționării, dar descărcarea este inițiată la fiecare alternanță de o tensiune ridicată de o durată mică. Deoarece polaritatea electrozilor se inversează de 100 ori pe secundă, descărcarea are loc pe întreaga suprafață a electrozilor.

Arcul de curent alternativ de joasă tensiune nu este stabil; el trebuie menținut prin suprapunerea unei scîntei de înaltă frecvență, produsă de un circuit Tesla. Acest arc (Pfeilsticker) prezintă avantajele arcului și ale scînteii și este deci un arc de 220 V, curent alternativ excitat la fiecare semiperioadă de scînteia de înaltă frecvență, după cum indică figura 9.

Schema permite distingerea celor două circuite, de joasă tensiune și de înaltă frecvență, alimentate de la aceeași sursă alternativă de joasă tensiune și cuplate inductiv prin transformatorul de înaltă frecvență Tesla T_2. Circuitul de înaltă frecvență este analog celui descris în capitolul despre scînteia de înaltă frecvență.

Generatorul DG-2, de fabricație sovietică, este construit pe baza circuitului schematizat în figura 9;

el permite, printr-o simplă comutare de contacte, funcționarea în regim de scînteie condensată sau scînteie de înaltă frecvență.

4. Descărcări electrice în scînteie

În comparație cu arcul electric, regimul de scînteie prezintă următoarele caracteristici importante:

În spectrul de scînteie predomină liniile atomilor ionizați, care nu sînt, în general, atît de sensibile ca liniile atomilor neutri, dar care prin energia lor ridicată de excitare permit obținerea spectrelor unor metaloizi — C, Si, P, B, Te, halogeni, gaze nobile — dificil de excitat cu arcul electric.

Caracteristicile importante sînt reproductibilitatea și stabilitatea ridicată a descărcării, care au o importanță deosebită în analiza cantitativă.

Avantajul cel mai mare al descărcării în scînteie constă în posibilitatea de utilizare a soluțiilor și a unor cantități foarte mici de probă.

Se cunosc cîteva tipuri de excitări cu scînteie utilizate în analize spectrochimice; ele nu prezintă însă avantaje deosebite unul față de altul.

Scînteia condensată — care reprezintă probabil metoda cea mai utilizată — este produsă cu ajutorul unui circuit schematizat în figura 10 și format dintr-un transformator de înaltă tensiune — de la 120 la 15 000 V — un condensator de 6 nF și o inductanță cu $L = 30-1\,000$ μH. Scopul inductanței L constă în eliminarea benzilor de emisie ale aerului. Mărirea inductanței are drept efect o scădere a sensibilității și o încălzire excesivă a electrozilor. Frecvența de oscilație a descărcării este dată de ecuația cunoscută

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}},$$

în care L și C reprezintă valorile inductanței și condensatorului. Caracteristicile descărcării în scînteie condensată pot fi modificate în limite largi prin schimbarea valorii condensatorului și inductanței.

Creșterea capacității are drept efect excitarea nivelelor energetice mai ridicate ale atomului, iar prin creșterea inductanței regimul de descărcare se apropie de cel de arc de înaltă tensiune.

Scînteia electrică este constituită din 10—20 descărcări într-o jumătate de perioadă, durata fiecăreia fiind de ordinul $10^{-4}-10^{-5}$ s; aceste caracteristici depind de distanța și forma electrozilor, de valorile L, C, R ale circuitului și de factori necontrolabili care determină concentrația ionilor între electrozi.

Scînteia Feussner are caracteristici asemănătoare cu ale scînteii condensate, dar se produce numai în momentul cînd condensatorul a atins valoarea de vîrf a tensiunii. În figura 11 este reprezentată schema unui circuit de scînteie Feussner sau scînteie controlată; în circuitul secundar al transformatorului de înaltă tensiune — de la 120 la 12 000 V — se găsesc inductanța L și bobinele de șoc D, iar întreruperea este realizată de un motor sincron care învîrtește un disc cu contacte de wolfram. Descărcarea de vîrf a condensatorului este astfel asigurată; în același timp, descărcările parazite și slabe sînt eliminate din circuitul secundar.

Generatorul de scîntei HFO 1-RFT funcționează conform acestui principiu și permite obținerea unor scîntei cu diferite caracteristici, printr-o variație simplă a capacității inductanței și a tensiunii înalte.

Un alt mod de control al scînteii condensate constă în introducerea în circuitul secundar a unui eclator prin care trece cu mare viteză un curent de aer capabil să îndepărteze ionii formați inițial; forma și distanța dintre electrozii eclatorului fiind caracteristice aparatului, numărul de descărcări într-o jumătate de perioadă depinde numai de viteza curentului de aer.

Un alt tip de scînteie corespunde scînteii necondensate apărute direct în secundarul unei bobine de inducție sau al unui transformator fără condensator. Probabil că sensibilitatea acestei metode de excitare este ridicată, dar metoda nu este indicată din cauza apariției în spectru a unui fond intens datorit benzilor de emisie ale aerului. Metoda poate fi folosită la obținerea spectrelor solidelor care se introduc într-un mic tub de oțel; scînteia menține materialul în stare topită.

Fig. 10. Schema circuitului electric pentru obținerea de scîntei condensate.

Fig. 11. Schema circuitului electric pentru obținerea de scîntei controlate Feussner.

Fig. 12. Circuitul electric pentru obținerea scînteii de înaltă frecvență.

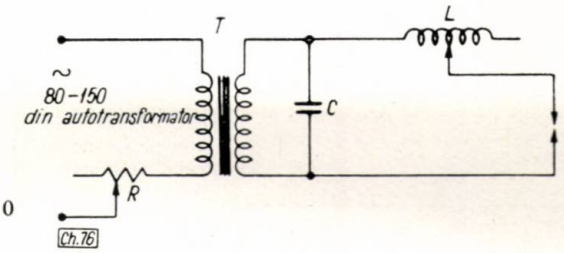


Fig. 10

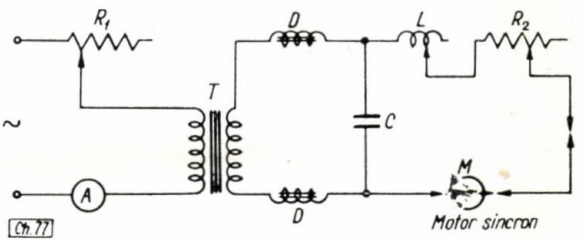


Fig. 11

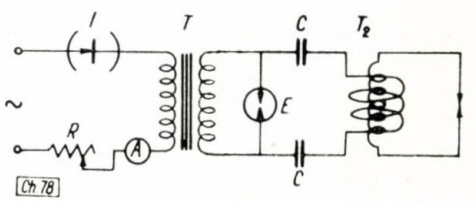


Fig. 12

Scînteia de înaltă frecvență a fost aplicată de A. Gerlach și S. Gerlach în analiza spectrochimică, prezentînd avantaje la analiza unor straturi subțiri de materiale, la analiza unor cantități mici de lichid care îmbibă o hîrtie de filtru, în special

pentru analiza directă a unor medii biologice. Metoda permite atingerea unor sensibilități ridicate, și prin caracteristicile descărcării de înaltă frecvență scînteia poate pătrunde și în materiale izolante.

Obținerea scînteii de înaltă frecvență se face cu ajutorul unui circuit Tesla, reprezentat în figura 12; dacă se alimentează instalația cu curent continuu, în circuitul primar al transformatorului T_1 se leagă un întreruptor *I*. În circuitul secundar al transformatorului T_1 se observă eclatorul *E* și transformatorul Tesla T_2, care leagă inductiv circuitul de descărcare al electrozilor.

Tabela 2 permite o comparație imediată între posibilitățile de aplicare a surselor de excitare cu arc și scînteie.

Tabela 2

SURSE ELECTRICE DE EXCITARE ȘI DOMENIUL LOR DE APLICARE

Sursa	Domeniul de aplicare
Arc de curent continuu	Analiza calitativă și cantitativă a minereurilor Analize de impurități în metale
Arc de curent alternativ	Analize cantatative și calitative din probe de natură diferită Analize calitative, semicantitative și cantitative, cu o precizie relativ mică, ale minereurilor și aliajelor
Scînteie electrică	Analiza cantitativă a metalelor și aliajelor lor Determinări de metaloizi și de elemente greu volatile

Trebuie să amintim că o sursă de excitare pentru soluții poate fi constituită și dintr-un jet de plasmă (gaz cu o concentrație ridicată de ioni), care permite rezultate bune la o temperatură de 8 000° K.

5. **Descărcări electrice în gaze**

Spectrul gazelor se obține prin descărcarea electrică în gazul de studiat închis într-un tub de descărcare; după caracteristicile electrice ale circuitului de alimentare, descărcarea se poate apropia de regimul de arc sau de cel de scînteie, în mod analog celor discutate.

În tubul de descărcare, gazul se poate găsi la presiune normală, ridicată sau redusă, observînd că potențialul necesar descărcării este funcție de presiunea gazului. Pentru multe determinări au fost folosite tuburi Geissler de forma indicată în figura 13, cu un tub capilar *F* care constituie de fapt sursa de electroluminescență; observația se face longitudinal, printr-o fereastră de sticlă sau cuarț, după domeniul spectral studiat.

Dificultățile observate sînt legate în special de prezența impurităților în electrozi sau în pereții tubului, de reacțiile din gaz în urma descărcării, de descompunerea și polimerizarea gazului și de variația în compoziție prin adsorbție.

Se recomandă utilizarea unor electrozi de aluminiu; alte metale formează în jurul electrozilor o oglindă metalică care adsoarbe gazele din tub.

Descărcările din gaze se pot produce și în tuburi fără electrozi, prin inducție cu curent de înaltă frecvență. Tubul cu proba de gaze este înfășurat în spire de cupru, cu conductor de diametru mare, prin care se face descărcarea oscilantă de înaltă frecvență.

Fig. 13. Tub de descărcare în gaze.

Metoda indicată permite o modificare ușoară a potențialului de descărcare și în același timp elimină orice sursă de impurificare prin operații chimice suplimentare.

În spectroscopia de absorbție atomică se utilizează tuburi de descărcare cu catod perforat; această sursă constituie mijlocul cel mai satisfăcător pentru excitarea elementelor greu volatile. Tubul de descărcare are un anod și un catod cilindric perforat și conține un gaz rar la presiune mică. Prin bombardarea cu ionii gazului rar, apar atomi liberi extrași din catod și care sînt excitați prin ciocnirea cu atomii gazelor.

Tubul de descărcare cu catod perforat are o instalație de vid care permite reducerea presiunii și degazarea inițială. În general se folosește drept gaz rar neonul, deoarece are un spectru sărac în linii și oferă probabil o sensibilitate mai ridicată decît argonul.

Circuitul de alimentare a tubului cu catod perforat este reprezentat schematic în figura 14; curentul de alimentare poate fi variat între 5 și 100 mA, în funcție

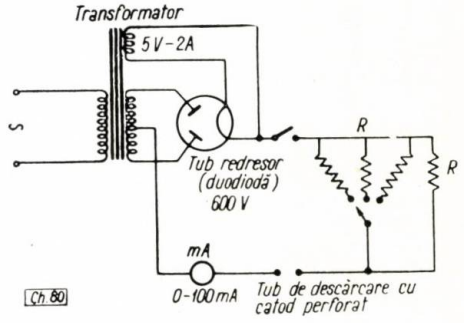


Fig. 14. Circuitul electric de alimentare a tubului cu catod perforat.

de sensibilitatea necesară. Alimentarea se face cu o sursă stabilizată de 220 $\pm$ 0,5 V și 50 Hz.

Dezavantajul principal al acestei metode de excitare constă în viața redusă a tuburilor de descărcare, care însă nu prezintă probleme dificile de construcție.

Date interesante în legătură cu teoria descărcării în arc, scînteie și gaze se pot găsi în lucrarea acad. E. B ă d ă r ă u, « Fizica descărcărilor în gaze », Editura Academiei R.P.R., 1957.

Metode rapide de dozare a sulfatului de bariu din minereurile de baritină

I. Drăguşin

Minereurile de baritină, brute sau flotate, sînt mult întrebuinţate în diferite industrii, în special în industria petrolieră, ca material de îngreunare a fluidelor de foraj.

Stabilirea calităţii şi compoziţiei minereurilor se face de obicei prin analize cu scheme de lucru complicate şi laborioase. Pentru stabilirea rapidă a calităţii minereurilor se determină numai conţinutul în sulfat de bariu, prin metode gravimetrice care necesită o serie întreagă de separări şi operaţii cu o durată de lucru de cîteva zile.

În lucrare se prezintă mai multe metode simple şi expeditive pentru dozarea sulfatului de bariu din minereu, care pot fi utilizate şi în laboratoare de şantier cu utilaj redus.

1. Descrierea metodelor

1. Metoda complexometrică directă

Metoda se bazează pe transformarea sulfatului de bariu în sare solubilă în apă şi titrarea complexometrică directă a ionului Ba^{2+}.

Se cîntăresc într-un pahar 0,2—0,25 g baritină fin măcinată, se fierb timp de 15 min cu 50—60 ml acid clorhidric 1:2, se adaugă 1—2 ml acid sulfuric 10% şi se lasă în repaus pentru depunerea reziduului. Se filtrează, se spală cu apă fierbinte şi se calcinează în creuzet de platină. Reziduul din creuzet conţine numai sulfat de bariu şi silice, celelalte componente trecînd în filtrat.

Reziduul din creuzet se dezagregă prin topire alcalină cu amestec de carbonat de sodiu şi potasiu, după care se fierbe creuzetul cu topitura în apă distilată pînă la completa dezlipire a crustei. Soluţia se filtrează şi reziduul de pe filtru se spală cu o soluţie diluată de carbonat de sodiu. În acest mod, ionul SO_4^{2-} trece cantitativ în filtrat sub formă de sulfaţi alcalini, pe filtru rămînînd carbonatul de bariu şi o parte din silice. Precipitatul se dizolvă prin spălarea filtrului cu acid clorhidric fierbinte de concentraţie moderată. Filtratul obţinut se aduce la sec, pentru eliminarea acidului clorhidric, după care reziduul se reia cu puţină apă fierbinte. În soluţia neutră astfel obţinută se determină bariul existent sub formă de clorură de bariu, în prezenţă de silice, prin titrarea complexometrică, utilizînd ca indicatori rodizonatul de sodiu sau metalftaleină (ftalein-complexon).

a) Titrarea în prezenţă de rodizonat de sodiu [1]. Soluţia conţinînd ionul Ba^{2+}, răcită la temperatura camerei, se aduce la un volum de 80—100 ml, se adaugă cîteva picături de suspensie de rodizonat de sodiu, pînă la obţinerea coloraţiei roz-caracteristic, apoi 3 ml soluţie-tampon şi soluţie de alkaliblau pînă la obţinerea coloraţiei violet-albăstrui. Se titrează cu o soluţie de complexon tetrasodic $n/10$, obţinîndu-se o schimbare netă de culoare la punctul de echivalenţă din violet-albăstrui în verde-clar, datorită contrastului culorilor complimentare.

b) Titrarea în prezenţă de metalftaleină [2,3]. Soluţia conţinînd ionul Ba^{2+}, adusă la un volum de 200—250 ml, se tratează cu 8—10 ml amoniac concentrat şi se adaugă cîteva picături de soluţie de metalftaleină, obţinîndu-se o coloraţie violetă. Se titrează cu complexon tetrasodic $n/10$, pînă la schimbarea bruscă a intensităţii culorii din violet în roz-deschis.

Metoda descrisă este precisă şi are o durată de lucru de aproximativ cinci ore.

Conţinutul în sulfat de bariu se calculează după relaţia:

$$\% \ BaSO_4 = \frac{A \cdot 0{,}0116713 \cdot 100}{G},$$

în care:

A este numărul de ml complexon tetrasodic $n/10$ folosiţi la titrare;

G — cantitatea de minereu analizat, în grame.

1 ml complexon tetrasodic $n/10$ corespunde la 0,0116713 g $BaSO_4$.

2. Metoda complexometrică indirectă

Metoda se bazează pe dizolvarea sulfatului de bariu în exces de complexon şi titrarea excesului cu clorură de bariu.

Se cîntăresc în creuzet de platină 0,2—0,25 g minereu fin măcinat, se dezagregă prin topire alcalină, se introduce creuzetul cu topitura într-un pahar conţinînd 100 ml apă fierbinte şi se fierbe cîteva minute. Adăugînd cu atenţie acid clorhidric concentrat pînă la încetarea efervescenţei şi apoi încă 25—30 ml şi 1—2 ml acid sulfuric 10%, reprecipită cantitativ sulfatul de bariu cu o granulaţie relativ fină şi omogenă, în timp ce toate celelalte componente trec în soluţie iar silicea rămîne sub formă coloidală. Se filtrează şi se spală cu apă fierbinte, pe filtru rămînînd cantitativ sulfatul de bariu şi o parte din silicea coloidală. Filtrul conţinînd precipitatul se introduce într-un pahar conic, se adaugă puţină apă distilată şi apoi 25—30 ml soluţie complexon tetrasodic, agitînd la cald, pînă se obţine o soluţie perfect clară [1] şi se răceşte. În soluţia adusă la un volum de 200—250 ml şi alcalinizată cu 8—10 ml amoniac concentrat se titrează excesul de complexon cu clorură de bariu $n/10$, în prezenţa unei cantităţi cît mai mici de metalftaleină. La punctul de echivalenţă, intensitatea culorii variază brusc din roz-deschis în violet.

Durata operaţiilor este de maximum trei ore.

Conţinutul în $BaSO_4$ este dat de relaţia:

$$\% \ BaSO_4 = \frac{(A-B)\,0{,}0116713 \cdot 100}{G},$$

în care:

A este numărul de ml complexon tetrasodic $n/10$ folosiţi la dizolvare;

B — numărul de ml clorură de bariu $n/10$ folosiţi la titrare.

3. Metoda rapidă gravimetrică

Această metodă urmează aceeaşi schemă ca cea descrisă la metoda complexometrică indirectă, pînă la separarea precipitatului de sulfat de bariu impurificat cu silice coloidală. Precipitatul se calcinează apoi în creuzet de platină, după care se înlătură silicea prin volatilizare cu acid fluorhidric şi acid sulfuric 20%. Îndepărtarea silicei se face cu uşurinţă printr-o singură umectare cu amestecul de mai sus şi evaporare pe baia de nisip, dată fiind granulaţia fină a silicei, ca urmare a topirii

alcaline. După o uşoară calcinare se cîntăreşte şi se determină conţinutul în sulfat de bariu, după relaţia:

$$\% \ BaSO_4 = \frac{g}{G} \cdot 100,$$

g fiind greutatea sulfatului de bariu găsit prin analiză.

Durata operaţiilor este de maximum cinci ore.

4. Metoda complexometrică fără topire alcalină

Această metodă este o variantă simplificată a metodei complexometrice indirecte caracterizată prin faptul că operaţia de dezagregare prin topire alcalină, respectiv utilizarea creuzetelor de platină, este înlăturată.

Într-un pahar de 100 ml se cîntăresc 0,2—0,25 g minereu şi se tratează cu 2—3 ml acid sulfuric concentrat, omogenizîndu-se materialul cu o baghetă subţire. Se încălzeşte pînă la apariţia vaporilor albi, menţinîndu-se cîteva minute şi agitînd continuu cu bagheta; se răceşte, se diluează cu atenţie picurînd 2—3 ml apă distilată, se adaugă 50—60 ml acid clorhidric 1:2 şi se fierbe 15 min. Se filtrează decantînd reziduul care conţine cantitativ sulfatul de bariu fin divizat, silice insolubilizată şi mici cantităţi de sulfat de calciu. Reziduul decantat din pahar se acoperă cu o soluţie concentrată de carbonat de amoniu, se agită cu bagheta timp de 15 min, pentru transformarea sulfatului de calciu în carbonat de calciu, după care se filtrează şi se spală cu puţină soluţie de carbonat de amoniu apoi cu acid clorhidric diluat, fierbinte, şi cu apă fierbinte. Filtrul conţinînd numai sulfatul de bariu şi silice insolubilizată se introduce într-un pahar conic şi se dizolvă sulfatul de bariu în complexon tetrasodic în modul cunoscut, silicea rămînînd în suspensie. Se aduce la un volum de 200—250 ml şi se titrează în mediu amoniacal excesul de complexon în prezenţă de metalftaleină. calculîndu-se apoi conţinutul în sulfat de bariu, după relaţia indicată la metoda complexometrică indirectă.

Durata operaţiilor este de maximum trei ore.

În tabela 1 se redau rezultatele obţinute prin metodele descrise în această lucrare, în comparaţie cu cele găsite prin metoda clasică gravimetrică utilizată pînă în prezent.

II. Reactivi întrebuinţaţi

Soluţia de complexon tetrasodic $n/10$ (sarea tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic). Se dizolvă în apă distilată 18,612[6] g complexon III şi 3,8—3,9 g NaOH pastile, într-un balon cotat de 1 000 ml, şi se aduce la semn. Factorul se stabileşte complexometric faţă de o soluţie de clorură de bariu $n/10$.

Suspensia de rodizonat de sodiu. Aproximativ 20 mg rodizonat de sodiu se agită cu maximum 2 ml apă distilată rece. Se vor prepara zilnic soluţii proaspete.

Soluţia-tampon amoniac—clorură de amoniu ($pH \simeq 9,5$). Se prepară o soluţie din 2 g clorură de amoniu, 25 ml soluţie amoniac 25% şi se aduce la un volum de 200 ml.

Soluţia de alkaliblau 1%. Se prepară o soluţie de aproximativ 1% alkaliblau în apă.

Soluţia de metalftaleină (ftalein-complexon) 0,1%. Se umectează 20 mg metalftaleină cu 1—2 picături amoniac concentrat, după care se diluează la 20 ml apă distilată. Soluţiile se pot întrebuinţa maximum o săptămînă.

III. Concluzii

Metodele pentru determinarea rapidă a conţinutului în sulfat de bariu din minereurile de baritină sînt precise şi reproductibile, după cum reiese din rezultatele obţinute, înscrise în tabela 1.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE $BaSO_4$ DIN MINEREURILE DE BARITINĂ

Nr. probei	% $BaSO_4$				
	Metoda clasică gravimetrică	Metoda complexometrică directă	Metoda complexometrică indirectă	Metoda complexometrică fără topire alcalină	Metoda rapidă gravimetrică
1	26,22 36,60 36,80	36,90 36,90	37,00	—	37,12
2	63,80 64,10	63,67 64,33	63,60	—	64,45
3	54,10 58,80 58,94 59,10	54,27 58,94 59,23 59,11	54,11 59,04 59,11 59,19	— 59,28 59,32 59,37	54,30 59,21 59,30
4	59,11 59,33		59,23		
5	40,49	40,60	40,67 40,46	40,62	40,61
6	30,82	30,88	31,02 30,94	31,10	31,14

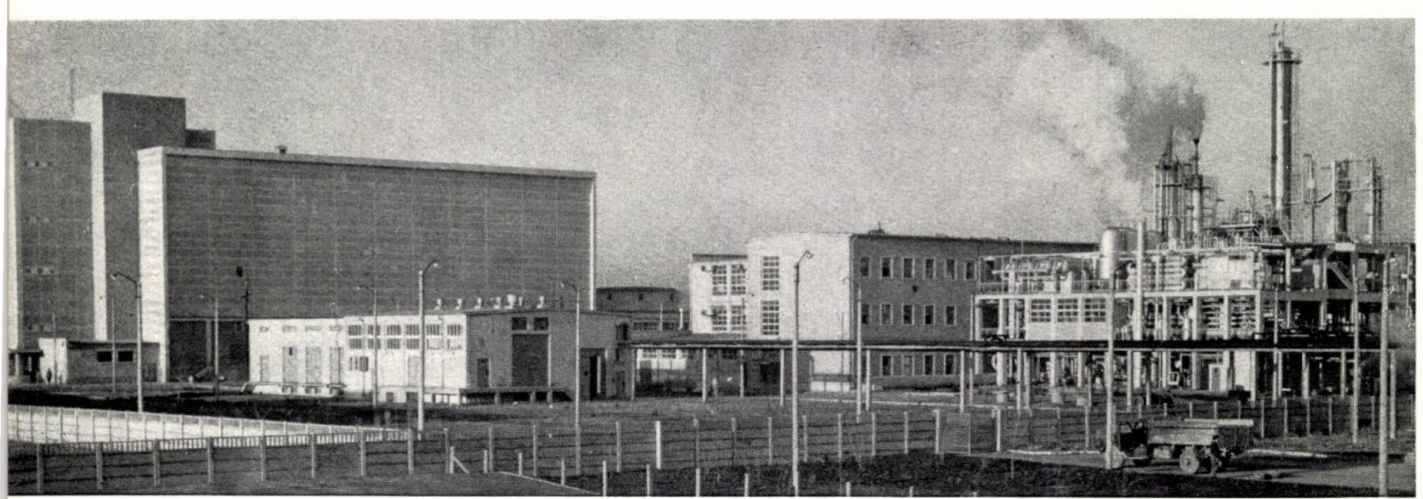
Datorită schemelor de lucru foarte simple şi aplicării metodelor complexometrice, se scurtează timpul de lucru de la patru zile, cît durează metoda clasică gravimetrică utilizată pînă în prezent, la 3—5 ore, în funcţie de metoda utilizată. Astfel, una dintre metodele descrise, în care dozarea se efectuează fără topirea alcalină a minereului în creuzet de platină, are o durată de maximum trei ore, şi datorită simplităţii ei poate fi utilizată cu succes în laboratoare de şantier cu utilaj simplu. Rezultatele obţinute permit o justă şi rapidă dirijare şi urmărire a exploatării şi sortării minereurilor pe calităţi.

Lucrare executată în cadrul Institutului de cercetări foraj-extracţie — Cîmpina, în 1958—1959.

BIBLIOGRAFIE

1. Drăguşin I.: Rev. Chim., vol. **11**, 1960, nr. 2, pag. 110—112.
2. Schwarzenbach G.: Die komplexometrische Titration, Stuttgart, 1956.
3. Pribil R.: Komplexometrie, Chemapol, Tschekoslowakia, 1955.

Combinatul de fire şi fibre sintetice Săvineşti.



Aplicarea în controlul medicamentelor a metodelor de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori

III. Dozarea unor sulfamide cu bromat de potasiu

B. Wermescher, Larisa Murea şi H. Beral

Într-o lucrare anterioară [1] au fost expuse condiţiile reacţiei de bromurare prin substituţie, studiindu-se factorii principali şi condiţiile de lucru. În prezenta lucrare, concluziile lucrării anterioare au fost aplicate la dozarea directă a următoarelor sulfamide: sulfametazina, sulfacetamida, sulfacetamida sodică, sulfaguanidina, sulfisoxazolul, sulfatiazolul, sulfatiazolul sodic şi sulfanilamida.

În experienţele efectuate au fost folosite substanţe care corespundeau cerinţelor de puritate prevăzute de farmacopei [2, 3, 4]. Au fost luaţi în lucru 1—2 miliechivalenţi de substanţă care au fost dizolvaţi în cantitatea necesară de acid clorhidric 25% pentru obţinerea unei concentraţii 3 *n* la sfîrşitul titrării şi s-a adăugat bromură de potasiu soluţie 30% pentru obţinerea unei concentraţii de 1%.

Aplicînd o tensiune de lucru de 400 mV s-a titrat cu soluţie de bromat de potasiu 0,1 *n*. La majoritatea sulfamidelor luate în studiu se formează în cursul titrării un precipitat alb floconos şi inflexiunea curbei de titrare apare înaintea punctului de echivalenţă, dînd erori pînă la 3%, fapt constatat şi de W o j a h n [5] în cazul sulfatiazolului, datorită bromderivaţilor separaţi din soluţie.

Pentru înlăturarea acestui neajuns au fost efectuate titrări în mediu hidroalcoolic şi s-a constatat că proporţia de alcool necesară pentru împiedicarea precipitării bromderivaţilor pînă la punctul de echivalenţă este funcţie de natura substanţei şi variază după cum reiese din tabela 1.

Modul de lucru

Reactivii necesari: soluţie de acid clorhidric 25%; soluţie de bromură de potasiu 30%; alcool etilic 95%; soluţie de bromat de potasiu 0,1 *n*.

Aparatura folosită: polarograf Heyrovschi, de fabricaţie Zbrojovna Brno; agitator electromagnetic, de fabricaţie Jonan;

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea sulfamidei	Cantitatea care trebuie cîntărită, g	Cantitatea de alcool necesară, g/100 ml	Echivalentul
1	Sulfametazină	0,40—0,65	—	$E = \frac{M}{4} = 69{,}585$
2	Sulfacetamidă	0,30—0,50	10—15	$E = \frac{M}{4} = 53{,}56$
3	Sulfacetamidă sodică	0,35—0,60	10—15	$E = \frac{M}{4} = 63{,}562$
4	Sulfaguanidină	0,30—0,50	15—20	$E = \frac{M}{4} = 58{,}065$
5	Sulfisoxazol	0,25—0,40	25—30	$E = \frac{M}{6} = 44{,}553$
6	Sulfatiazol	0,25—0,40	35—40	$E = \frac{M}{6} = 42{,}553$
7	Sulfatiazol sodic	0,25—0,45	35—40	$E = \frac{M}{6} = 50{,}723$
8	Sulfanilamidă	0,25—0,40	35—40	$E = \frac{M}{4} = 43{,}052$

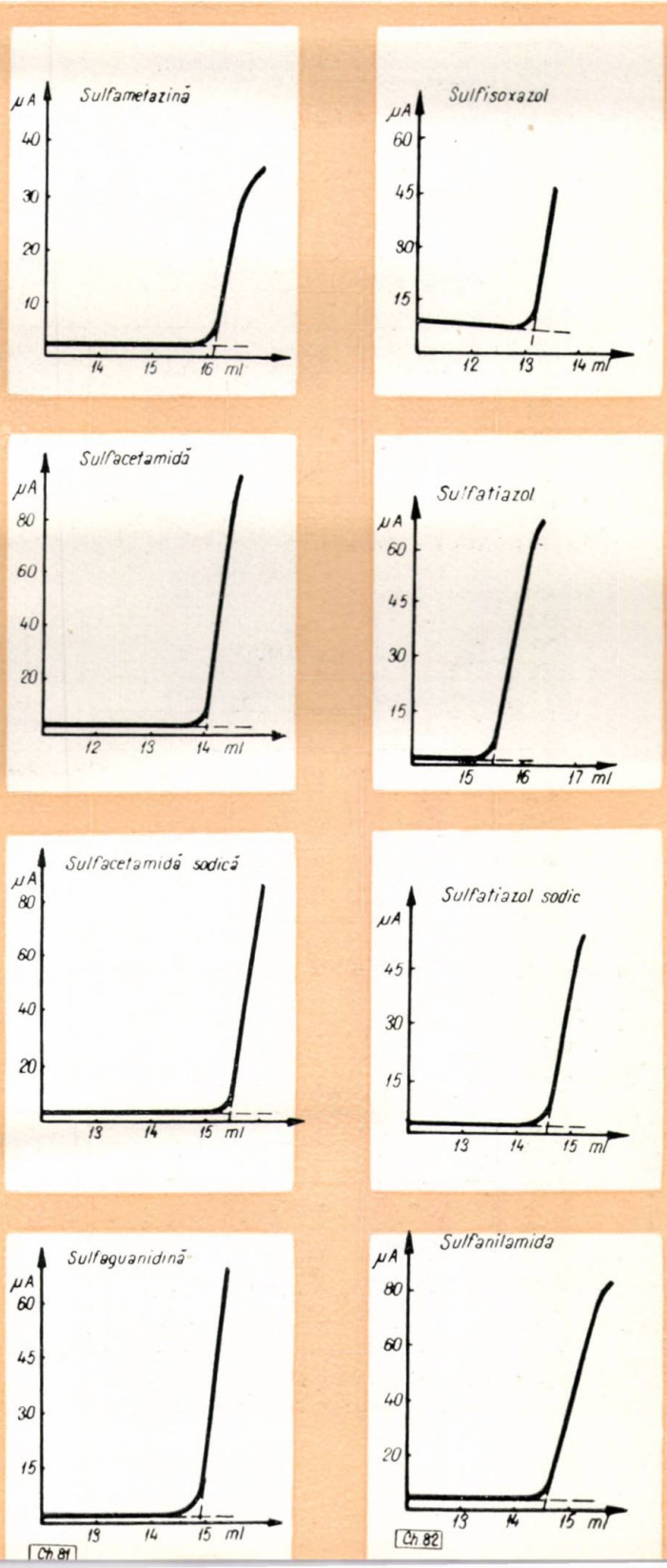


Tabela 2

SULFAMETAZINĂ

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Eroarea absolută
		g	%	
1	0,14480	0,14559	100,54	−0,13
2	0,12601	0,12656	100,44	−0,23
3	0,11212	0,11275	100,56	−0,11
4	0,13418	0,13499	100,60	−0,07
5	0,12443	0,12544	100,81	−0,14
6	0,09772	0,09844	100,74	+0,07
7	0,09893	0,09989	100,95	+0,28
8	0,10749	0,10831	100,76	+0,09

$M = 100{,}67\%$; $S = 0{,}17$; $S_M = 0{,}06$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}37$;
$T = 100{,}67 \pm 0{,}14$.

S este eroarea medie pătratică a unei determinări;
S_M — eroarea medie pătratică a mediei;
α — coeficientul de siguranță;
T — valoarea reală $= M \pm t_\alpha \cdot S_M$.

Tabela 3

SULFACETAMIDĂ

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Eroarea absolută
		g	%	
1	0,08203	0,08230	100,33	+0,18
2	0,06062	0,06065	100,05	−0,10
3	0,07073	0,07061	99,83	−0,32
4	0,07477	0,07474	99,96	−0,19
5	0,08487	0,08505	100,21	+0,06
6	0,09296	0,09316	100,21	+0,06
7	0,08891	0,08923	100,36	+0,21
8	0,09700	0,09724	100,25	+0,10

$M = 100{,}15\%$; $S = 0{,}19$; $S_M = 0{,}07$; $\alpha = 0{,}95$;
$t_\alpha = 2{,}37$; $T = 100{,}15 \pm 0{,}17$.

Tabela 4

SULFACETAMIDĂ SODICĂ

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Eroarea absolută
		g	%	
1	0,09256	0,09217	99,58	−0,15
2	0,09612	0,09575	99,62	−0,11
3	0,09968	0,09927	99,59	−0,14
4	0,08603	0,08587	99,81	+0,08
5	0,09301	0,09281	99,78	+0,05
6	0,09766	0,09765	99,99	+0,26
7	0,10231	0,10204	99,74	+0,01
8	0,9533	0,09504	99,70	−0,03

$M = 99{,}73\%$; $S = 0{,}14$; $S_M = 0{,}05$; $\alpha = 0{,}95$;
$t_\alpha = 2{,}37$; $T = 99{,}73 \pm 0{,}12$.

Tabela 5

SULFAGUANIDINĂ

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Eroarea absolută
		g	%	
1	0,07914	0,07906	99,89	−0,09
2	0,08231	0,08217	99,83	−0,15
3	0,08689	0,08682	99,82	−0,06
4	0,08531	0,08519	99,85	−0,13
5	0,08374	0,08384	100,12	+0,14
6	0,08531	0,08542	100,12	+0,14
7	0,08689	0,08694	100,05	+0,07
8	0,08847	0,08852	100,05	+0,07

$M = 99{,}98\%$; $S = 0{,}12$; $S_M = 0{,}04$; $\alpha = 0{,}95$;
$t_\alpha = 2{,}37$; $T = 99{,}98 \pm 0{,}09$.

Tabela 6

SULFISOXAZOL

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Eroarea absolută
		g	%	
1	0,05603	0,05596	99,87	−0,23
2	0,05715	0,05720	100,08	−0,02
3	0,05163	0,06172	100,13	+0,03
4	0,06051	0,06051	100,00	−0,10
5	0,05939	0,05939	100,00	−0,10
6	0,06696	0,06707	100,17	+0,07
7	0,06278	0,06296	100,28	+0,18
8	0,05859	0,05877	100,29	+0,19

$M = 100{,}10\%$; $S = 0{,}14$; $S_M = 0{,}05$; $\alpha = 0{,}95$;
$t_\alpha = 2{,}37$; $T = 100{,}10 \pm 0{,}12$.

Tabela 7

SULFATIAZOL

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Eroarea absolută
		g	%	
1	0,06941	0,06962	100,32	+0,01
2	0,06594	0,06633	100,60	+0,29
3	0,06437	0,06441	100,05	−0,26
4	0,05952	0,05963	100,19	−0,12
5	0,06194	0,06202	100,12	−0,19
6	0,06239	0,06275	100,56	+0,25
7	0,06073	0,06085	100,19	−0,12
8	0,06119	0,06150	100,49	+0,18

$M = 100{,}31\%$; $S = 0{,}21$; $S_M = 0{,}07$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}37$;
$T = 100{,}31 \pm 0{,}17$.

Tabela 8

SULFATIAZOL SODIC

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Eroarea absolută
		g	%	
1	0,07482	0,07509	100,56	+0,33
2	0,07631	0,07621	99,87	−0,16
3	0,07781	0,07781	100,00	−0,03
4	0,07931	0,07943	100,15	+0,12
5	0,08080	0,08060	99,75	−0,28
6	0,08230	0,08233	100,04	+0,01
7	0,07332	0,07345	100,18	+0,15
8	0,07482	0,07473	99,88	−0,15

$M = 100{,}03\%$; $S = 0{,}20$; $S_M = 0{,}07$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}37$;
$T = 100{,}03 \pm 0.17$.

Tabela 9

SULFANILAMIDĂ

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Eroarea absolută
		g	%	
1	0,07260	0,07252	99,89	−0,04
2	0,06554	0,06557	100,05	+0,12
3	0,06402	0,06390	99,81	−0,12
4	0,06181	0,06183	100,03	+0,10
5	0,06511	0,06523	100,18	+0,25
6	0,06350	0,06338	99,81	−0,12
7	0,06491	0,06468	99,66	−0,27
8	0,07850	0,07851	100,01	+0,08

$M = 99{,}93\%$; $S = 0{,}17$; $S_M = 0{,}06$; $\alpha = 0{,}95$;
$t_\alpha = 2{,}37$; $T = 99{,}93 \pm 0{,}14$.

electrozi din sîrmă de platină cu suprafaţa 50 mm²; instalaţia folosită a fost cea menţionată într-o lucrare anterioară [6].

Efectuarea determinării. Cantitatea de substanţă indicată în tabela 1 se cîntăreşte exact, se introduce într-un balon cotat de 50 ml, se dizolvă în 10 ml apă şi 5 ml acid clorhidric 25%, apoi se completează cu apă la semn. Din această soluţie se ia o cantitate de 10 ml într-un pahar de titrare de 250 ml, se adaugă 40 ml acid clorhidric 25%, 3 ml soluţie de bromură de potasiu 30%, cantitatea de alcool indicată în tabela 1 şi se completează cu apă la 80—90 ml (în aşa fel încît, împreună cu volumul de soluţie titrată, la sfîrşitul titrării să fie un volum total de circa 100 ml).

Se cufundă electrozii în soluţie şi se titrează sub agitare continuă, cu turaţie constantă, adăugînd soluţia titrată la început în porţiuni de cîte 1 ml, iar în apropierea punctului de echivalenţă în porţiuni de 0,05—0,1 ml (1—2 picături). Soluţia titrată se adaugă în acelaşi ritm, citind valorile de curent indicate de galvanometru la 15 s după fiecare adăugare.

O b s e r v a ţ i i. În cazul sulfametazinei se observă că dacă titrarea se conduce în ritm mai lent decît cel indicat nu se obţine o inflexiune netă a curbei de titrare, datorită unei reacţii secundare care consumă brom. Se recomandă titrarea rapidă şi adăugarea soluţiei titrate în porţiuni foarte mici, în apropierea punctului de echivalenţă.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabelele 2—9 şi figurile 1—8 şi au erori cuprinse între ±0,15 şi 0,2%.

Institutul pentru Controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice.

BIBLIOGRAFIE

1. M u r e a L., W e r m e s c h e r B., B e r a l H.: Rev. Chim., vol. **12**, 1961, nr. 12, pag. 723.
2. * * * : Farmacopeea romînă, ed. VII, pag. 601, 603, 606, 608, 609.
3. * * * : Farmacopeea sovietică, ed. VIII, pag. 496, 348, 349.
4. * * * : Farmacopeea americană, ed. XIV, pag. 590; ed. XVI, pag. 712, 716.
5. W o j a h n H.: Arch. Pharm., vol. **281**, 1943, pag. 124.
6. M u r e a L., W e r m e s c h e r B., B e r a l H.: Rev. Chim., vol. **11**, 1960, nr. 10, pag. 593.

Rubrica tînărului inginer

Sedimentarea suspensiilor dense ţinînd seamă de efectele fizico-chimice

Disertaţia susţinută * este o lucrare de cercetare fundamentală a procesului sedimentării, interpretat prin efectele fizico-chimice ce iau naştere în cadrul suspensiilor dense, ce vine să lămurească o serie de probleme teoretice care apar în procesul sedimentării.

În prima parte a lucrării, printr-o analiză detaliată, cu interpretarea matematică a proceselor, se stabilesc factorii care influenţează sedimentarea, influenţa lor fiind reprezentată în circa 40 de diagrame şi curbe. Aceşti factori principali sînt:

1. Natura şi forma particulelor vecine şi densitatea suspensiei.
2. Forma pereţilor.
3. Volumul sedimentului şi forţele de compresiune din suspensia ce se decantează într-un vas finit.
4. Poziţia vasului şi cîmpul de forţe gravitaţionale.
5. Polidispersitatea dispersiilor.

În partea a doua s-au cercetat cîteva sisteme de suspensii simple, pentru a se studia factorii care influenţează procesul sedimentării, alegîndu-se, pentru găsirea unor relaţii corespunzătoare, parteneri de sisteme (grupe de substanţe asemănătoare din punct de vedere fizico-chimic). Experimentările s-au făcut prin suspensia substanţelor pulverulente în substanţe organice cu proprietăţi fizico-chimice complet diferite (apă, metanol, butanol, pentanol, acetonă, eter etilic, tetraclorură de carbon, benzen, clorbenzen), lucrîndu-se cu suspensii foarte diluate.

Autorul constată că particulele imersate sînt puternic floculate în soluţii nepolare, realizîndu-se astfel o viteză mai mare de decantare, însă sedimentul are un conţinut redus de substanţă solidă datorită volumului mare al floculelor.

Modul de dispersie influenţează comportarea la depunere prin schimbarea dispersiei suspensiei. Dispersarea sau separarea particulelor imersate într-un mediu depinde de raportul dintre forţa de adeziune dintre particulele solide şi forţa de adeziune a particulelor faţă de lichid. Astfel, în cazul cînd forţa de adeziune dintre particule este mai mare decît cea faţă de lichid, particulele se vor lipi între ele, aglomerîndu-se şi depunîndu-se, în loc să se disperseze, şi invers, în cazul unei forţe de adeziune faţă de lichid mai mare decît forţa dintre particulele solide.

Forţa de adeziune faţă de lichid se poate determina uşor prin tensiunea superficială şi unghiul de margine, prin metoda de deplasare a lui B a r t e l l şi O s t e r h o f sau prin determinarea căldurii de umectare. Pînă în prezent nu există o metodă cantitativă de determinare a adeziunii dintre particulele solide exprimată în unităţi comparabile cu cele pentru adeziunea solid-lichid, datorită faptului că suprafaţa reală de contact dintre două particule solide este foarte greu de determinat. Această mărime poate fi determinată însă semicantitativ prin măsurarea tendinţei de floculare sau prin măsurarea volumului de sediment, care depinde atît de densitatea, forma şi mărimea particulelor solide, cît şi de forţa de adeziune dintre particule. În cazul unei forţe de adeziune mai mari, particulele nu vor putea aluneca unele peste altele şi vor forma sedimente cu volume mai mari decît în cazul unei forţe de adeziune mai mici. Alunecarea aceasta poate fi influenţată prin variaţii mici ale stării suprafeţei pulberilor şi prin adsorbţie pe suprafaţa particulelor a unor substanţe monomoleculare cu catenă lungă.

Astfel, carbonatul de calciu acicular (aragonit) şi bioxidul de titan (anataz), fin dispersate, formează sedimente afînate, voluminoase, pe cînd carbura de siliciu şi korundul, ale căror particule sînt mai grobe şi mai netede, dau sedimente mai compacte. Rezultă deci că volumul sedimentelor indică numai tendinţa generală a raportului de adeziune, fără a permite o determinare precisă.

Tot prin măsurători s-a constatat că variaţia volumului de sediment în funcţie de gradul de polarizare a lichidului de imersare este numai o valoare aparentă. S-a stabilit însă o variaţie

* E. Riedel Aachen, 1960.

a volumului de sediment în funcţie de lucrul mecanic, de adeziune dintre solid şi lichid, care poate fi determinat şi prin măsurarea coeficientului de frecare, duritatea particulelor, gradul de măcinare a particulelor la măcinarea umedă, pe lîngă determinarea căldurii de umectare, care este mai precisă şi care, la rîndul său, poate fi determinată de gradul de polarizare al lichidului (în special în cazul unei legături de adeziune pol-dipol, cum este cazul alcoolilor).

Se ştie însă că coeficientul de frecare dintre particule şi solvent într-o suspensie este invers proporţional cu lungimea catenei solventului organic polar utilizat. Această frecare scade puternic, într-o soluţie nepolară, prin adaos de substanţe polare, însă numai pînă la o valoare constantă. În acelaşi timp, lucrarea se ocupă de sedimentarea pulberilor minerale în soluţii de săruri anorganice, care este influenţată de sarcinile electrice de pe suprafaţa particulelor. În general, adeziunea dintre particule creşte cu creşterea numărului de ioni din soluţie. Astfel se arată că cuarţul depune mai uşor în soluţii cu cationi. În acelaşi timp, creşterea valenţei măreşte efectul depunerii, cum este cazul la Al^{3+}. Stabilitatea suspensiilor este determinată şi de afinitatea chimică dintre particule şi moleculele de apă. Excepţie fac soluţiile de NaF şi $Na_4P_2O_7$ care, prin chemosorbţia ionului de F^- pe suprafaţa cuarţului, îi modifică energia liberă de suprafaţă şi nu mai apare influenţa specifică a cationului din soluţie.

Rezultă deci că în cazul suspensiilor în soluţii de săruri anorganice apar fenomene de coagulare şi peptizare, precum şi de adsorbţie, care pot fi determinate cristalochimic.

Constatîndu-se că în soluţii nepolare creşterea vitezei de sedimentare este numai aparentă, deoarece particulele sedimentate iniţial nu mai participă la procesul de sedimentare, se arată că în acest caz nu se mai poate vorbi de o viteză de sedimentare pentru fiecare particulă în parte din suspensie, ci numai de o viteză de limpezire care, într-adevăr, este mai mare în soluţiile nepolare decît în cele polare.

În urma unor consideraţii teoretice şi matematice se ajunge la concluzia că adeziunea este influenţată de polarizarea moleculelor de lichid şi de cîmpul electric al suprafeţelor de contact dintre solid şi lichid, unde se face adeziunea.

În acelaşi timp se arată că procesul de adeziune poate fi influenţat prin orientarea moleculelor de soluţie, cînd scad energiile potenţiale ale fiecărui element de contact şi se pune în libertate o cantitate corespunzătoare de căldură — care este chiar căldura de adeziune (de umectare).

După cum s-a constatat la cercetarea proceselor de flotaţie, adsorbţia colectorului pe suprafaţa particulelor care flotează este favorizată de similitudinea structurii reţelelor particulelor solide şi ale colectorului. În acelaşi timp, prin cercetarea creşterii orientate a cristalelor din soluţii, s-au scos în evidenţă trei factori care influenţează forţa de adeziune a cristalelor, şi anume:

— natura legăturilor chimice;

— gradul de concordanţă cu dimensiunile structurii cristaline;

— cantitatea de căldură pusă în libertate.

În partea a treia a lucrării se arată cîteva aplicaţii tehnice şi practice ale interpretărilor şi concluziile teoretice prezentate.

Determinarea sedimentării particulelor polidisperse în suspensii diluate poate fi folosită la determinarea granulaţiei unei substanţe, cu ajutorul fie al unei balanţe speciale, care să măsoare greutatea particulelor depuse într-un anumit timp, fie prin absorbţia luminii, cu condiţia ca fiecare particulă să respecte legea lui Stokes. Deoarece acest lucru reprezintă o condiţie ideală, în condiţiile obişnuite se vor obţine numai date comparative.

Rezultate bune se obţin cu suspensii foarte diluate, însă acest lucru nu este indicat, deoarece fiecare material în parte necesită o anumită diluţie pentru obţinerea unor rezultate reproductibile. Se arată că o influenţă foarte mare au dimensiunile şi poziţia vasului. În acelaşi timp difuziunea influenţează viteza de sedimentare a particulelor mai mici de cinci microni, iar la particulele sub un micron aplicarea acestei analize este problematică şi nu poate fi făcută decît prin ultracentrifugare, cu respectarea unor condiţii specifice de lucru pentru a obţine date comparative.

La aplicarea acestei metode de analiză trebuie să se realizeze o dispersie totală a particulelor, respectiv să se împiedice sau să se distrugă aglomerările formate (prin folosirea unor substanţe adecvate care se absorb pe suprafaţa particulelor solide).

Pentru aplicaţii tehnice, în cazul limpezirilor, filtrărilor şi sedimentărilor trebuie să intervină procese de distrugere a forţei de adeziune dintre particulele de solid şi lichid. Acest lucru se poate realiza prin intervenţia unui efect mecanic de accelerare a procesului de desfacere în cadrul sedimentării (prin curent de convecţie), care se poate realiza în acest caz chiar în vase oblice.

În cazul filtrărilor, pe lîngă procesul de aglomerare a particulelor, trebuie să se urmărească şi realizarea şi păstrarea unor structuri de flocule rezistente, care să permită formarea unei mase filtrante poroase, care să nu împiedice trecerea soluţiei şi apei de spălare.

În schimb, în cazul decantărilor, pentru realizarea unui sediment îngroşat este necesar ca structura floculelor formate să se distrugă după depunere. Astfel, în cazul nămolurilor fosfatice cercetate de La Mer şi Smellie, s-a constatat că adaosul de electrolit permite o accelerare a decantării, dar nu îmbunătăţeşte proprietăţile de filtrare. O îmbunătăţire a proprietăţilor de filtrare s-a realizat prin adaosul concomitent de amidon şi cationi, care să formeze fosfaţi insolubili; în acest caz particulele sînt hidrofobizate prin adsorbţia amidonului pe suprafaţa particulelor, şi astfel se produce o coagulare. Cationii adăugaţi se leagă, prin intermediul conţinutului de fosfaţi, de amidon, formînd o reţea tridimensională, rezistentă, care este un sediment poros şi uşor de filtrat.

Lucrarea este de un real folos în practica industriei chimice, aducînd o serie de elemente teoretice care ajută pe tehnologi să interpreteze într-o lumină mai clară procesele decantărilor şi filtrărilor din diversele ramuri ale industriei chimice.

Răşinile schimbătoare de ioni au început să fie folosite într-un nou domeniu al tehnologiei organice, şi anume la uscarea solvenţilor organici nepolari. În această operaţie, a cărei importanţă a crescut în ultimul timp în procesele moderne de polimerizare, răşinile schimbătoare de ioni oferă avantaje nete în comparaţie cu deshidratanţii solizi folosiţi pînă acum. Ca deshidratanţi se folosesc răşini sulfonate de tip cationic, care, în lichidele organice nepolare, reduc umiditatea sub o parte/milion. Modul de deshidratare este asemănător cu cel al sărurilor anhidre. Răşina propriu-zisă este folosită la insolubilizarea şi reţinerea ionului întrebuinţat ca agent deshidratant, fapt care permite şi regenerarea întregului sistem. Dintre metalele alcaline, folosite drept cationi la aceste răşini, cantităţile cele mai mari de apă le reţine litiul, urmat de sodiu şi de potasiu. În schimb, ionul de potasiu, în condiţiile date, reţine cel mai repede apa, aşa încît răşinilor conţinînd acest ion, li se întrevăd cele mai largi utilizări.

Răşinile în care cationul folosit este ionul de hidrogen se degradează la temperaturi mai mici decît cele în care cationul este un metal alcalin şi, deşi au cea mai mare capacitate de deshidratare, pot fi utilizate decît în cazuri foarte limitate. Încercările de deshidratare au fost efectuate asupra hidrocarburilor alifatice şi aromatice, a tetraclorurii de carbon, a trietilenglicolului, etanolului, diizobutilcetonei acidului acetic etc., constatîndu-se că timpul de contact necesar deshidratării depinde de natura substanţei organice supusă deshidratării.

Un avantaj important al acestor răşini constă în faptul că prin folosirea lor ca agenţi deshidratanţi nu se introduce nici un fel de impuritate în lichidul organic supus deshidratării, iar regenerarea lor se face prin insuflarea unui gaz inert, încălzit la 140°C. Durata regenerării este în funcţie de cantitatea de apă reţinută şi de gradul de regenerare urmărit. Din experimentările efectuate se citează ca exemplu deshidratarea cloroformului peste o răşină schimbătoare de ioni sodiu-potasiu, la care umiditatea a scăzut de la 200 părţi/milion la sub o parte/milion, răşina reţinînd apă în cantităţi de pînă la 20% din greutatea ei.

Cronică

Noua tabelă privind masele atomice ale elementelor

Ani de-a rîndul oxigenul a fost folosit ca etalon de măsură pentru masele atomice ale celorlalte elemente. Datorită descoperirii izotopilor ^{17}O și ^{18}O cum și faptului că în natură proporția dintre cei trei izomeri (^{16}O, ^{17}O, ^{18}O) nu este constantă, ea variind după locul din care se ia proba — aerul atmosferic, apa oceanelor sau scoarța terestră —, s-a ales ca etalon de măsură masa unui alt atom. În acest sens, în cursul anului trecut, Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată, precum și Uniunea Internațională de Fizică Pură și Aplicată au adoptat ca etalon în locul ^{16}O masa atomică a izotopului de masă 12 a carbonului. Pe baza acestui etalon s-a elaborat noua tabelă privind masele atomice ale elementelor, în care carbonul are masa atomică 12,01115 ± 0,00005 datorită faptului că în natură, în afară de izotopul ^{12}C, mai există aproximativ 14 izotopi ^{13}C și uneori urme din izotopul ^{14}C.

Pentru elementele radioactive, de origine naturală sau artificială, care nu au o compoziție izotopică fixă, compoziția lor fiind condiționată de modul de obținere a probei, masele atomice nu au fost încă înscrise în această tabelă oficială, urmînd ca ele să fie indicate separat pe izotopi în tabela care va cuprinde și timpul de înjumătățire și modul de dezintegrare a acestora.

MASE ATOMICE

(raportate la ^{12}C)

Elementul	Simbolul	Numărul atomic	Masa atomică	Elementul	Simbolul	Numărul atomic	Masa atomică
Actiniu	Ac	89		Mangan	Mn	25	54,9380
Aluminiu	Al	13	26,9815	Mendeleniu	Md	101	
Americiu	Am	95		Mercur	Hg	80	200,59
Antimoniu	Sb	51	121,75	Molibden	Mo	42	95,94
Argint	Ag	47	107,870 *(b)*	Neodim	Nd	60	144,24
Argon	Ar	18	39,948	Neon	Ne	10	20,183
Arsen	As	33	74,9216	Neptuniu	Np	93	
Astatin	At	85		Nichel	Ni	28	58,71
Aur	Au	79	196,967	Niobiu	Nb	41	92,906
Azot	N	7	14,0067	Nobeliu	No	102	
Bariu	Ba	56	137,34	Osmiu	Os	76	190,2
Berkeliu	Bk	97		Oxigen	O	8	15,9994 *(a)*
Beriliu	Be	4	9,0122	Paladiu	Pd	46	106,4
Bismut	Bi	83	208,980	Platin	Pt	78	195,09
Bor	B	5	10,811 *(a)*	Plumb	Pb	62	207,19
Brom	Br	35	79,909 *(b)*	Plutoniu	Pu	94	
Cadmiu	Cd	48	112,40	Poloniu	Po	84	
Calciu	Ca	20	40,08	Potasiu	K	19	39,102
Californiu	Cf	98		Praseodim	Pr	59	140,907
Carbon	C	6	12,01115 *(a)*	Prometiu	Pm	61	
Ceriu	Ce	58	140,12	Protactiniu	Pa	91	
Cesiu	Cs	55	132,905	Radiu	Ra	88	
Clor	Cl	17	35,453 *(b)*	Radon	Rn	86	
Cobalt	Co	27	58,9332	Rheniu	Re	75	186,2
Crom	Cr	24	51,996 *(b)*	Rodiu	Rh	45	102,905
Cupru	Cu	29	63,54	Rubidiu	Rb	37	85,47
Curiu	Cm	96		Ruteniu	Ru	44	101,07
Disprosiu	Dy	66	162,50	Samariu	Sm	62	150,35
Einsteiniu	Es	99		Scandiu	Sc	21	44,956
Erbiu	Er	68	167,26	Seleniu	Se	34	78,96
Europiu	Eu	63	151,96	Siliciu	Si	14	28,086 *(a)*
Fermiu	Fm	100		Sodiu	Na	11	22,9898
Fier	Fe	26	55,847 *(b)*	Staniu	Sn	50	118,69
Fluor	F	9	18,9984	Stronțiu	Sr	38	87,63
Fosfor	P	15	30,9738	Sulf	S	16	32,064 *(a)*
Franciu	Fr	87		Tantal	Ta	73	180,948
Gadoliniu	Gd	64	157,25	Technețiu	Tc	43	
Galiu	Ga	31	69,72	Telur	Te	52	127,60
Germaniu	Ge	32	72,59	Terbiu	Tb	65	158,924
Hafniu	Hf	72	178,49	Taliu	Tl	81	204,37
Heliu	He	2	4,0026	Toriu	Th	90	232,038
Hidrogen	H	1	1,00797 *(a)*	Tuliu	Tm	69	168,934
Holmiu	Ho	67	164,930	Titan	Ti	22	47,90
Indiu	In	49	114,82	Tungsten	W	74	183,85
Iod	I	53	126,9044	Uraniu	U	92	238,03
Iridiu	Ir	77	192,2	Vanadiu	V	23	50,942
Kripton	Kr	36	83,80	Xenon	Xe	54	131,30
Lantan	La	57	138,91	Yterbiu	Yb	70	173,04
Litiu	Li	3	6,939	Ytriu	Y	39	88,905
Lutețiu	Lu	71	174,97	Zinc	Zn	30	65,37
Magneziu	Mg	12	24,312	Zircon	Zr	40	91,22

Elementul	Simbolul	Numărul atomic	Masa atomică	Elementul	Simbolul	Numărul atomic	Masa atomică

(a) Masele atomice variază datorită variației naturale a compoziției izotopice a elementelor după cum urmează:

B : ± 0,003; C: ± 0,00005; H: ± 0,00001; O: ± 0,0001;
Si : ± 0,001; S: ± 0,003.

(b) Se consideră că masa atomică are o nesiguranță experimentală între următoarele limite: Br: ±0,002; Cl: ±0,001; Cr: ±0,001; Fe: ±0,003; Ag: ±0,003; pentru celelalte elemente se apreciază că limita nu depășește ±0,5 la ultima zecimală.

Chimiști bucureșteni din secolul al XVIII-lea

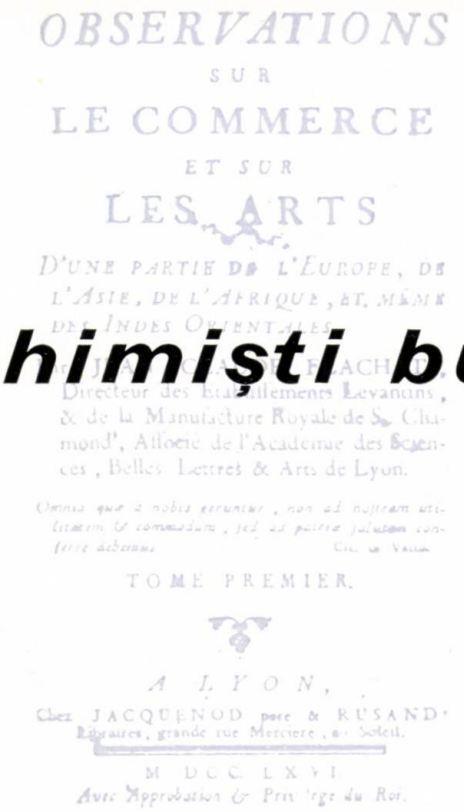

OBSERVATIONS
SUR
LE COMMERCE
ET SUR
LES ARTS
D'UNE PARTIE DE L'EUROPE, DE L'ASIE, DE L'AFRIQUE, ET MÊME DES INDES ORIENTALES
Directeur des établissements Levantins, & de la Manufacture Royale de St. Chamond, Associé de l'Académie des Sciences, Belles Lettres & Arts de Lyon.
TOME PREMIER.
A LYON,
Chez JACQUENOD père & RUSAND, Libraires, grande rue Mercière, au Soleil.
M. DCC. LXVI.
Avec Approbation & Privilege du Roi.

Fig. 1. Pagina de titlu a cărții lui Jean-Claude F l a c h a t.

Una dintre cele mai vechi și complete relatări despre o susținută activitate chimică, desfășurată la București, este aceea redată de călătorul francez Jean-Claude F l a c h a t, datînd de la mijlocul veacului al XVIII-lea și cuprinsă în lucrarea « *Observations sur le commerce et sur les arts d'une partie de l'Europe...* », tipărită la Lyon, în Franța, în anul 1766.

Autorul era, la data apariției cărții sale, director al manufacturii regale de la St. Chamond (textile) și membru corespondent al Academiei de științe și arte din Lyon — secția chimie.

Savant cunoscut al vremii, F l a c h a t mărturisește în primul volum al lucrării sale că a învățat și apoi a lucrat experimental în domeniul chimiei la București, unde se aflau mulți chimiști de seamă.

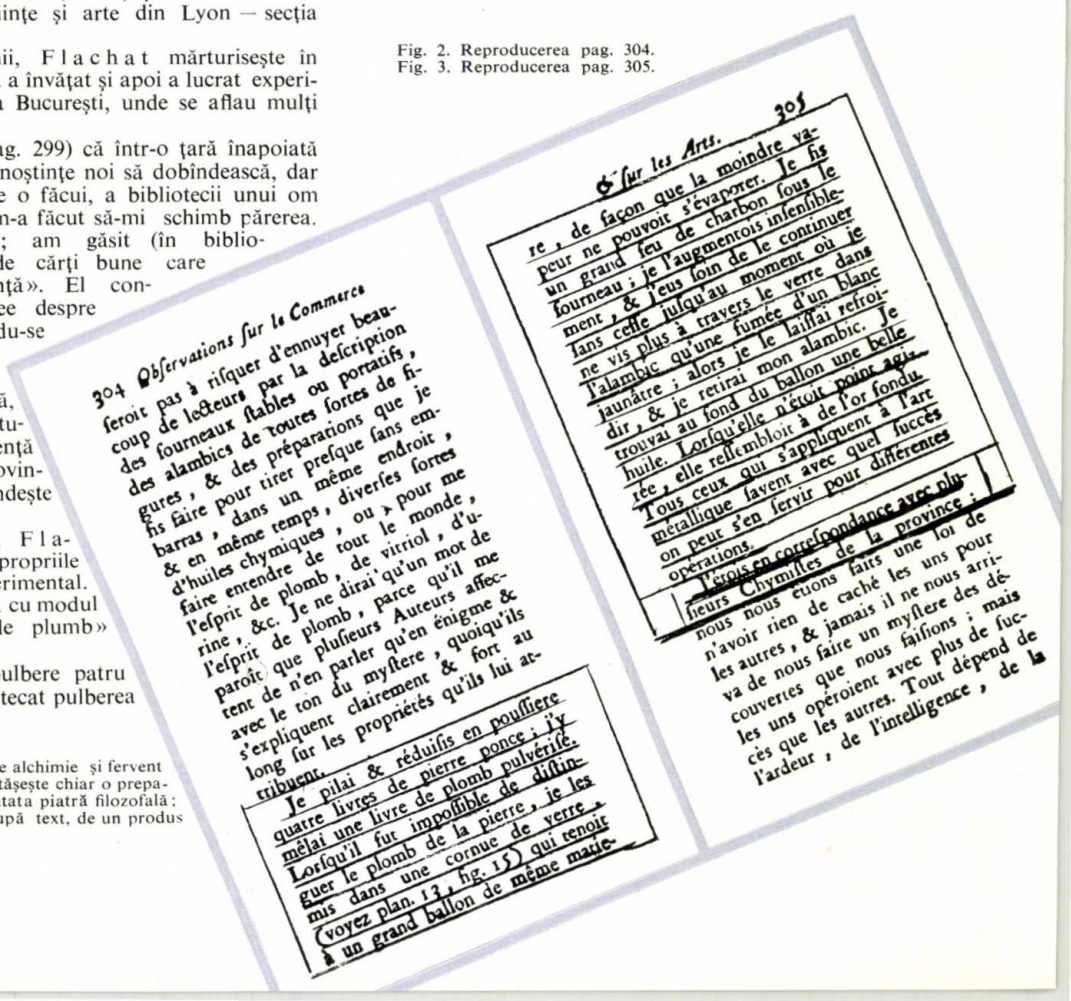
La început, el crezuse (pag. 299) că într-o țară înapoiată ca Valahia nu ar fi avut ce cunoștințe noi să dobîndească, dar citățm: « achiziționarea pe care o făcui, a bibliotecii unui om care trăia înțelepțește la țară m-a făcut să-mi schimb părerea. Acesta se dedicase chimiei; am găsit (în biblioteca cumpărată) o colecție de cărți bune care vorbeau despre această știință». El continuă « nu aveam nici o idee despre ea, sau nu auzisem vorbindu-se despre chimie decît ca să mă îngrozească ».

Iată o afirmare categorică, extrem de importantă — căci studiind, « intrînd în corespondență cu mai mulți chimiști ai provinciei » (pag. 305), el dobîndește experiență. *

În paginile lucrării sale, F l a c h a t descrie unele dintre propriile sale lucrări cu caracter experimental. Redăm cele relatate în legătură cu modul în care preparase « spiritul de plumb » (pag. 304):

« Am pisat și redus în pulbere patru livre de piatră ponce; am amestecat pulberea rezultată cu o livră de plumb pulverizat. Cînd a devenit cu neputință de distins cu ochiul liber plumbul de piatră, am trecut totul într-o retortă de sticlă (planșa 13, fig. 15) legată de un balon mare din același material, în așa fel ca să nu se piardă nici o parte din vaporii rezultați. Am făcut un foc puternic cu cărbuni sub cuptorul pe care era montată retorta și am continuat să-l întrețin pînă în momentul în care

Fig. 2. Reproducerea pag. 304.
Fig. 3. Reproducerea pag. 305.


304 Observations sur le Commerce
feroit pas à risquer d'ennuyer beaucoup de lecteurs par la description des fourneaux stables ou portatifs, des alambics de toutes sortes de figures, & des préparations que je fis faire pour tirer presque sans embarras, dans un même endroit, & en même temps, diverses sortes d'huiles chymiques, ou pour me faire entendre de tout le monde, l'esprit de plomb, de vitriol, d'urine, &c. Je ne dirai qu'un mot de l'esprit de plomb, parce qu'il me paroît que plusieurs Auteurs affectent de n'en parler qu'en énigme & avec le ton du mystere, quoiqu'ils s'expliquent clairement & fort au long sur les propriétés qu'ils lui attribuent.
Je pilai & réduisis en poussiere quatre livres de pierre ponce; j'y mêlai une livre de plomb pulvérisé. Lorsqu'il fut impossible de distinguer le plomb de la pierre, je les mis dans une cornue de verre, (voyez plan. 13, fig. 15) qui tenoit un grand ballon de même matie-
& sur les Arts. 305
re, de façon que la moindre vapeur ne pouvoit s'évaporer. Je fis un grand feu de charbon sous le fourneau; je l'augmentois insensiblement, & j'eus soin de le continuer dans cette jusqu'au moment où je ne vis plus à travers le verre dans l'alambic qu'une fumée d'un blanc jaunâtre; alors je le laissai refroidir, & je retirai mon alambic. Je trouvai au fond du ballon une belle huile. Lorsqu'elle n'étoit point agitée, elle ressembloit à de l'or fondu. Tous ceux qui s'appliquent à l'art métallique savent avec quel succès on peut s'en servir pour différentes opérations.
Trois ou correspondance avec plusieurs Chymistes de la province; nous nous étions faits une loi de n'avoir rien de caché les uns pour les autres, & jamais il ne nous arriva de nous faire un mystere des découvertes que nous faisions; mais les uns opéroient avec plus de succès que les autres. Tout dépend de l'ardeur, de l'intelligence, de la

* Unul dintre aceștia, amator de alchimie și fervent adept al preparațiilor scurte, îi împărtășește chiar o preparație misterioasă, înrudită cu mult căutata piatră filozofală; de fapt era vorba se pare, judecînd după text, de un produs iatrochimic *(n.a.)*

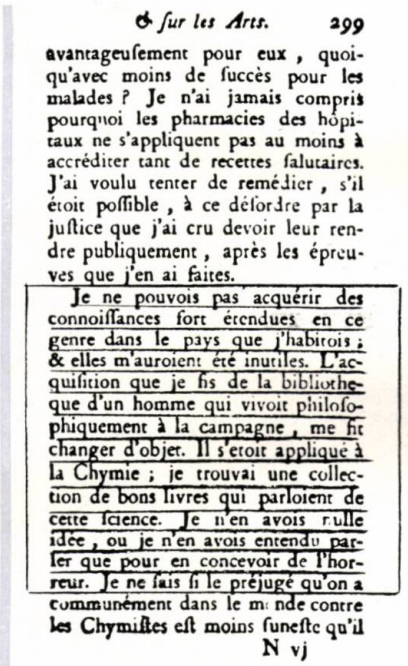
nu am mai văzut prin sticlă în alambic decît un fum de culoare albă-gălbuie. Am lăsat să se răcească, apoi am retras alambicul. Am găsit la fundul balonului un ulei frumos. Cînd nu era agitat, se asemăna la culoare cu aurul topit. Toţi cei care au studiat arta metalică (prelucrarea sărurilor metalice) ştiu cu cît succes poate fi folosită substanţa astfel obţinută în diferite operaţiuni».

F l a c h a t «face» chimie la Bucureşti timp de trei ani. Exigent, nu este mulţumit de progresele făcute, şi laudele «colegilor» săi chimişti din Bucureşti nu-l satisfac. Descurajat, nu încetează totuşi să se preocupe de chimie şi îşi continuă în altă parte iniţierea începută în Ţara Romînească. Consacrarea lui ulterioară ca membru corespondent al Academiei de ştiinţe şi arte din Lyon o dovedeşte cu prisosinţă.

Cele scrise de el au marele merit de a dovedi încă o dată că la Bucureşti şi în Ţara Romînească în general, la mijlocul secolului al XVIII-lea, pulsa o «viaţă chimică», existau chimişti experimentatori şi preocupări de chimie, cît şi laboratoare.

Desenul retortei din cartea lui F l a c h a t reprezintă, fără îndoială, cea mai veche imagine cunoscută pînă acum a unei aparaturi chimice, utilizată în capitala patriei noastre.

D. Todericiu



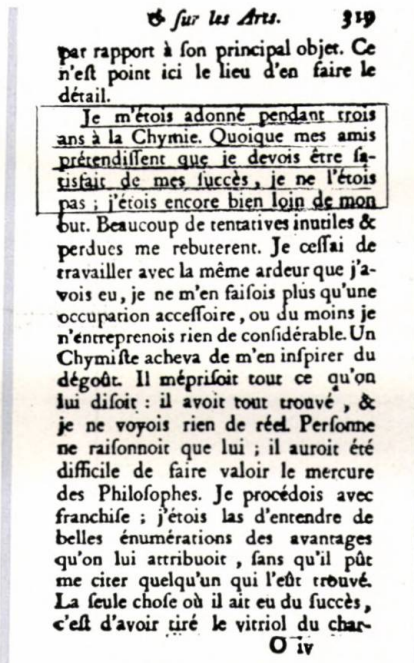
& ſur les Arts. 299

avantageuſement pour eux, quoiqu'avec moins de ſuccès pour les malades ? Je n'ai jamais compris pourquoi les pharmacies des hôpitaux ne s'appliquent pas au moins à accréditer tant de recettes ſalutaires. J'ai voulu tenter de remédier, s'il étoit poſſible, à ce déſordre par la juſtice que j'ai cru devoir leur rendre publiquement, après les épreuves que j'en ai faites.

Je ne pouvois pas acquérir des connoiſſances fort étendues en ce genre dans le pays que j'habitois ; & elles m'auroient été inutiles. L'acquiſition que je fis de la bibliotheque d'un homme qui vivoit philoſophiquement à la campagne, me fit changer d'objet. Il s'étoit appliqué à la Chymie ; je trouvai une collection de bons livres qui parloient de cette ſcience. Je n'en avois nulle idée, ou je n'en avois entendu parler que pour en concevoir de l'horreur. Je ne ſais ſi le préjugé qu'on a communément dans le monde contre les Chymiſtes eſt moins funeſte qu'il

N vj

Fig. 4. Reproducerea pag. 299.



& ſur les Arts. 313

par rapport à ſon principal objet. Ce n'eſt point ici le lieu d'en faire le détail.

Je m'étois adonné pendant trois ans à la Chymie. Quoique mes amis prétendiſſent que je devois être ſatisfait de mes ſuccès, je ne l'étois pas ; j'étois encore bien loin de mon but. Beaucoup de tentatives inutiles & perdues me rebuterent. Je ceſſai de travailler avec la même ardeur que j'avois eu, je ne m'en faiſois plus qu'une occupation acceſſoire, ou du moins je n'entreprenois rien de conſidérable. Un Chymiſte acheva de m'en inſpirer du dégoût. Il mépriſoit tout ce qu'on lui diſoit : il avoit tout trouvé, & je ne voyois rien de réel. Perſonne ne raiſonnoit que lui ; il auroit été difficile de faire valoir le mercure des Philoſophes. Je procédois avec franchiſe ; j'étois las d'entendre de belles énumérations des avantages qu'on lui attribuoit, ſans qu'il pût me citer quelqu'un qui l'eût trouvé. La ſeule choſe où il ait eu du ſuccès, c'eſt d'avoir tiré le vitriol du char-

O iv

Fig. 5. Reproducerea pag. 313.

BIBLIOGRAFIE

1. F l a c h a t J. C., Observations sur le commerce et sur les arts d'une partie de l'Europe. . ., A Lyon, chez Jaquenod père et Rusand, MDCC LXVI, pag. 299 şi următoarele.

În cadrul Secţiei de chimie ASIT s-a organizat, în cursul anului 1961, o şedinţă de conferinţe ţinute de dr. chim. J. K u t a şi dr. chim. M. H e y r o w s k y de la Institutul de polarografie al Academiei cehoslovace de ştiinţe din Praga. Dr. chim. I. K u t a a vorbit despre «*Noi date în metodica polarografică*», iar dr. chim. M. H e y r o w s k y, despre «*Aplicaţiile polarografiei în industrie*».

În luna octombrie 1961, prof. dr. Z. A. R o g o v i n, de la Institutul textil din Moscova, a ţinut o conferinţă despre «*Noi progrese în domeniul fibrelor artificiale şi sintetice*».

Aceste conferinţe, care s-au bucurat de bune aprecieri din partea numerosului auditoriu, au fost un nou prilej de a crea relaţii între specialiştii noştri şi specialiştii din alte ţări în vederea unui mai intens schimb de experienţă.

★

De curînd, în faţa specialiştilor care lucrează în protecţia plantelor şi în domeniul chimizării agriculturii din filiala ASIT Regiunea Cluj, tov. Rodica D r i m u ş, candidat în ştiinţe biologice, de la ICECHIM-Bucureşti, a susţinut conferinţa «*Date noi în folosirea produselor fitofarmaceutice*».

Această conferinţă face parte dintr-un ciclu de conferinţe care se vor desfăşura lunar.

Conferinţa a avut loc la Institutul agronomic «Dr. Petru Groza» din Cluj. Conferenţiara a insistat asupra unor probleme de mare actualitate, şi anume asupra rezistenţei dăunătorilor la acţiunea substanţelor fitofarmaceutice, asupra selectivităţii şi specificităţii substanţelor fitofarmaceutice.

De asemenea s-a reliefat toxicitatea substanţelor fitofarmaceutice faţă de om şi animalele folositoare.

Din conferinţă a reieşit, cu pregnanţă, că în faţa cercetătorilor din domeniul protecţiei chimice a plantelor stau obiective numeroase şi dificile şi că rezultatele obţinute pînă în prezent îndreptăţesc părerea că în viitorul apropiat se vor înregistra noi succese, care vor contribui la progresul continuu al agriculturii.

Conferenţiara a pus la dispoziţia participanţilor un interesant material documentar referitor la tratamentele cu substanţe fitofarmaceutice ale plantelor de cultură, sub formă de proiecţii colorate, care au completat în mod foarte eficient conţinutul conferinţei.

Materialul proiectat a fost colectat în timpul aplicării tratamentelor sau după aplicarea lor, sub formă de rezultate pozitive obţinute cu substanţe fitofarmaceutice noi, realizate la noi în ţară.

Conferinţa a fost urmată de întrebări şi discuţii, care au fost axate în special pe modul cum poate fi rezolvată problema determinării toxicităţii substanţelor fitofarmaceutice din produsele agricole alimentare, precum şi pe modul de înlăturare a coroziunii aparaturii de aplicare a substanţelor fitofarmaceutice folosite la tratarea plantelor contra bolilor, dăunătorilor sau buruienilor.

★

În cursul anului 1961 s-a înfiinţat Comisia de chimie şi tehnologia silicaţilor, care activează în cadrul Secţiei de chimie ASIT. Această comisie a iniţiat organizarea unui ciclu de comunicări ştiinţifice lunare pentru anii 1961 şi 1962. Astfel, în luna septembrie 1961 a avut loc în Bucureşti prima şedinţă publică de comunicări.

În lucrarea «*Proprietăţile hidraulice ale zgurilor de furnal înalt din sistemul* $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ *cu conţinut de mangan şi sulf*» tov. prof. dr. S. S o l a c o l u şi lector P. B a l t ă, candidat în ştiinţe tehnice, de la Institutul politehnic din Bucureşti, tratează, în lumina concepţiilor moderne asupra structurii sticlei, relaţia dintre proprietăţile hidraulice ale zgurilor de furnal înalt şi compoziţia lor chimică.

Pe baza unui bogat material experimental au fost trasate curbe de egală valoare hidraulică pe secţiuni plane în sistemul cuaternar $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, atît pentru zgurile cuaternare, cît şi pentru zguri polinare, cu conţinut de MnO, CaS şi MnS. Au fost elaborate relaţii cantitative care permit aprecierea valorii hidraulice a zgurii pe baza compoziţiei oxidice.

Rezultatele obţinute fundamentează din punct de vedere experimental teoria elaborată de S. S o l a c o l u în lucrările

anterioare, conform căreia proprietăţile hidraulice ale zgurilor vitroase sînt determinate de structurile cvasicristaline prezente în zguri şi care la rîndul lor depind de subsistemul de echilibru fazal în care se plasează zgurile prin compoziţia lor chimică.

Au fost explicate teoretic şi experimental contradicţiile existente în literatură în ceea ce priveşte influenţa manganului şi sulfului asupra proprietăţilor hidraulice ale zgurilor.

În lucrarea « *Aspecte privind influenţa structurii cristaline asupra proprietăţilor specifice ale materialelor dure mineraloceramice* » autorii E. Lăbuşcă, N. Lăbuşcă şi I. Teodorescu, de la INCERC Bucureşti, prezintă rezultatele obţinute în studierea materialelor mineraloceramice de tip ENC realizate în ţară, în scopul utilizării lor la prelucrarea metalelor prin aşchiere.

Materialele dure tip ENC sînt caracterizate prin aceea că îmbină proprietăţile specifice aliajelor dure metalice, şi anume duritate mare şi rezistenţe mecanice mari, cu proprietăţile specifice materialelor ceramice şi refractare: rezistenţe termice mari şi rezistenţă la abraziune şi la acţiunea agenţilor chimici.

Materialele mineralo-ceramice ENC se elaborează prin tehnologia specifică metalurgiei pulberilor, respectiv omogenizarea, aglomerarea şi sinterizarea pulberilor, obţinîndu-se la temperaturi în jurul a 1 600°C materiale sinterizate, compacte, cu peste 90% Al_2O_3.

În scopul îmbunătăţirii calităţii materialelor s-a studiat influenţa parametrilor tehnologici asupra proprietăţilor fizico-mecanice, luînd ca parametru care să ilustreze variaţia proprietăţilor specifice structura cristalină a materialelor dure sinterizate. S-a cercetat o serie de materiale dure de tip ENC, la a căror elaborare s-au variat numai condiţiile tratamentului termic de sinterizare, în ceea ce priveşte durata şi temperatura maximă.

Din rezultatele obţinute în cadrul studiului reiese că proprietăţile fizico-mecanice ale materialelor mineralo-ceramice tip ENC studiate variază în mare măsură în funcţie de gradul de sinterizare, care poate fi pus în evidenţă cel mai concludent prin examinarea structurii cristaline la microscopul electronic, care însumează influenţa tuturor parametrilor tehnologici.

Din modul de variaţie a proprietăţilor rezultă că materialele dure mineraloceramice încep să obţină valori mari ale rezistenţelor mecanice şi durităţii în momentul în care începe faza de recristalizare, iar valorile cele mai bune se obţin pentru materialele care au o structură cristalină cît mai omogenă, cu o reţea continuă de cristale bine formate, fără o orientare preferenţială.

★

În luna noiembrie 1961 s-a ţinut în Bucureşti o şedinţă publică de comunicări în cadrul lucrărilor Comisiei de chimie şi tehnologie a silicaţilor.

În studiul « *Mineralizatori de* TiO_2 *şi* Al_2O_3 *în refractare magnezitice obţinute din carbonatul bazic de magneziu* » — efectuat de prof. S. Solacolu şi prof. N. Mendelsohn de la Institutul politehnic-Bucureşti, ing. S. Gaspar şi ing. A. Szabo de la Institutul de cercetări în construcţii şi economia construcţiilor şi ing. A. Hetea de la fabrica « Proletarul »-Turda — s-au cercetat particularităţile procesului tehnologic de fabricaţie a produselor refractare magnezitice din carbonat bazic de magneziu.

S-a cercetat atît procesul tehnologic de granulare şi de sinterizare a carbonatului bazic de magneziu utilizînd mineralizatori eficienţi ca TiO_2 (concentratul ilmenitic) şi Al_2O_3 (bauxită), cît şi procesul tehnologic de fabricaţie a produselor refractare magnezitice dense, cromo-magnezitice, magnezito-cromitice, magnezito-crom-spinelice, magnezito-Al-spinelice, utilizînd materii prime indigene şi de import.

Referatul cuprinde concluziile lucrărilor de laborator şi industriale, prezentînd indicii de calitate ai produselor refractare obţinute.

Comunicarea intitulată « *Procedeu pentru obţinerea carbonatului bazic de magneziu şi a oxidului de magneziu* » a fost elaborată de un colectiv de la Institutul politehnic-Bucureşti, format din prof. N. Mendelsohn, ing A. Lazăr, ing. St. Kiss şi ing. Gh. Ioniţă.

Procedeul se referă la obţinerea oxidului de magneziu din materii prime indigene. În principiu s-a cercetat posibilitatea separării oxidului de calciu de oxidul de magneziu din dolomită calcinată. Separarea se face prin solubilizarea oxidului de calciu folosind soluţiile cu clorură de amoniu din procesul de fabricaţie a sodei amoniacale. Produsul obţinut se purifică prin solubilizarea oxidului de magneziu transformat prin carbonatare în carbonat solid de magneziu solubil, din care, prin descompunere termică, se obţine carbonatul bazic de magneziu. Procedeul se poate adapta fabricaţiei sodei amoniacale şi sodei caustice.

★

Între 3 şi 8 septembrie 1962 (cu puţin înaintea celui de-al IV-lea Tîrg internaţional) va avea loc la Brno (R. S. Cehoslovacă) primul Congres internaţional de construcţii pentru industria chimică, construcţii de maşini şi automatizare.

Comunicările ştiinţifice originale vor fi prezentate de cercetători valoroşi din această ramură. Toate comunicările vor fi traduse concomitent în limbile rusă, engleză şi germană.

Rugăm adresaţi cererile de participare la: *Organisační výbor 1, Mezinérodního kongresu chemického inženýrstvi strojnictví i automatisace.*

Výstaviště 1. Brno, Ceskoslovensko.

★

Între 2 şi 5 iulie 1962 se va ţine la Londra al II-lea Congres internaţional de chimie cosmetologică. Lucrările congresului se vor ţine în cadrul a două secţiuni, de fizico-chimie şi biologie.

Dintre comunicările programate citãm:

— Dizolvarea grăsimilor şi uleiurilor în agenţi activi de suprafaţă.

— Interacţiunea corpurilor solide şi a agenţilor activi de suprafaţă.

— Inactivizarea antisepticelor.

— Probleme legate de coroziunea aluminiului.

— Noi metode de măsurare a culorii.

— Aplicarea metodelor statistice la încercările produselor capilar-active.

Protecţia muncii

Pericolul pe care-l prezintă electricitatea statică la manipularea acidului sulfuric

Într-o uzină chimică din străinătate a avut loc o explozie din care se pot trage învăţămintele corespunzătoare cu privire la echipamentul de protecţie care trebuie folosit la manipularea acidului sulfuric. Condiţiile în care s-a petrecut accidentul au fost următoarele: un muncitor ocupat cu descărcarea vagoanelor-cisterne de acid sulfuric şi cu luarea probelor, purtînd îmbrăcăminte de protecţie din CPV, ghete cu talpă de cauciuc şi mănuşi de cauciuc, s-a urcat pe cisterna de acid sulfuric pentru a lua o probă. În acest scop, înainte de a preleva proba, şi-a scos mănuşa de pe mîna dreaptă şi a introdus mîna fără mănuşă prin gura cisternei. În acel moment a avut loc în interiorul cisternei o explozie care a provocat răni pe mîna şi faţa muncitorului. Cercetările efectuate după accident au arătat că în cisternă atmosfera de deasupra acidului sulfuric conţinea circa 2,5% hidrogen, fapt care a dus la concluzia că înainte de explozie concentraţia în hidrogen a atmosferei din cisternă era de 4%, deci peste limita inferioară de explozie.

Hidrogenul din interiorul cisternei se presupune că s-a dezvoltat şi s-a acumulat în timpul depozitării şi transportului acidului sulfuric prin acţiunea acestuia asupra pereţilor cisternei. Sursa de amorsare a exploziei a fost considerată electricitatea statică cu care s-a încărcat prin frecare, în urma mişcărilor făcute, îmbrăcămintea de CPV a muncitorului. Corpul muncitorului s-a încărcat prin influenţă, de asemenea, cu electricitate statică, care nu a putut fi scursă la pămînt datorită tălpilor de cauciuc.

La deschiderea capacului cisternei, muncitorul mai purta mănuşi de cauciuc pe ambele mîini, dar, cînd şi-a scos mănuşa de pe mîna dreaptă şi a introdus în cisternă mîna neizolată, s-a produs o scînteie între degetele muncitorului şi peretele interior al cisternei, scînteie care a declanşat explozia amestecului de hidrogen-aer care se găsea în cisternă.

Dacă muncitorul nu ar fi purtat încălţăminte cu talpă de cauciuc, dar ar fi stat pe o platformă de lemn, sau dacă, înainte de introducerea mîinii drepte în cisternă. el ar fi atins cisterna cu mîna sa dreaptă fără mănuşă, s-ar fi scurs electricitatea statică existentă în corpul său; pericolul exploziei nu ar fi fost însă exclus, deoarece îmbrăcămintea din CPV ar fi menţinut încărcătura şi corpul

SCURTE COMUNICARI

A. Haneș, I. Gherman și *D. Săndulescu:* **Analiza cromatografică în fază de vapori a derivaților cloruraţi ai benzenului**

Pentru controlul reacției de clorurare a benzenului, respectiv pentru determinarea benzenului nereacționat și a derivaților diclorurați în prezența monoclorbenzenului, este necesară o metodă de analiză rapidă, simplă și eficace.

Metodele de analiză bazate pe determinarea densității produsului de reacție și pe aprecierea concentrației componenților pe baza unei diagrame stabilite cu amestecuri de concentrații cunoscute sînt nesigure și necesită timp îndelungat de lucru. Observațiile sînt valabile și pentru metodele de analiză complicate, bazate pe distilări și cristalizări fracționate.

Efectuarea acestei analize prin spectrofotometrie în infraroșu sau spectrometrie de masă este limitată de costul ridicat

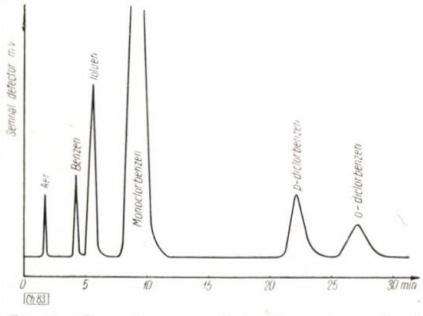


Fig. 1. Cromatograma derivaților cloruraţi ai benzenului.

al aparatelor și de tehnica specială de lucru.

Cromatografia în fază de vapori permite analiza simplă a monoclorbenzenului alături de benzen și izomerii diclorbenzenului. Aparatura de cromatografie de gaze utilizată pentru această analiză a fost realizată în ICECHIM și descrisă în coloanele acestei reviste (Rev. Chim., vol. 12, 1961, nr, 5, pag. 297).

Condițiile în care s-au realizat separarea și dozarea componenților probei sînt următoarele:

— Coloană de alamă cu lungimea de 340 cm și diametrul de 6 mm.

— Suport celit 545 cu particule de 0,063 mm, calcinat la 500°C, timp de trei ore.

— Fază staționară este tricrezilfosfatul aplicat în proporție de 15% pe suport. Aplicarea fazei staționare pe suport s-a făcut prin dizolvarea cantității de tricrezilfosfat necesare în eter etilic, îmbibarea cantității necesare de suport cu această soluție și agitare continuă, pînă la evaporarea solventului. Rezultate bune au fost obținute și în cazul întrebuințării unei coloane cu tricrezilfosfat depus în proporție de 5% pe clorură de sodiu uscată (0,1—0,2 mm). Utilizarea dinonilftalatului la 150°C, depus în proporție de 20% pe kieselgur, mărește foarte mult volumele de reținere [1] în comparație cu tricrezilfosfatul. Temperatura coloanei este de 140±0,50°C, identică cu a detectorului.

— Ca eluant se utilizează hidrogenul; presiunea eluantului la intrare este de 0,6 at; debitul — 70 ml/min. Eluantul a fost preîncălzit, înainte de intrare în coloană, la ~200°C.

— Introducerea probei în aparatul de cromatografie s-a realizat cu o siringă hipodermică; volumul de probă luat pentru analiză a fost de ~30 μl.

— Curentul de alimentare a punții detectorului a fost de 200 mA. Înregistrarea dezechilibrării punții s-a făcut cu un milivoltmetru electronic înregistrator EПП-09, cu o scală de 10 mV.

— Identificarea componenților s-a făcut cu amestecuri cunoscute de benzen, monoclorbenzen, *o* și *p*-diclorbenzen. Determinarea cantitativă a fost făcută prin metoda standardului intern (toluen).

În figura 1 este reprezentată o cromatogramă a amestecului de benzen, monoclorbenzen, *o*- și *p*-diclorbenzen, care ilustrează eficacitatea de separare a metodei.

Separarea calculată pentru *o*- și *p*-diclorbenzen prin ecuația cunoscută (Rev. Chim., vol. 12, 1961, nr. 3, pag. 165) este $s=1{,}3$, corespunzătoare unei separări foarte bune între componenții cu cele mai apropiate puncte de fierbere normale (174°C pentru *p*-diclorbenzen și 179°C pentru *o*-diclorbenzen).

Timpul necesar unei analize este de ~40 min.

Metoda de analiză se poate aplica la controlul fabricației clorbenzenilor cu monoclor- și *p*-diclorbenzen, permițînd determinarea celorlalți componenți ai amestecului complex de reacție cu triclorbenzeni, *o*-diclorbenzeni și benzen.

M. Popa și *N. Kaim:* **Dozarea polarografică a dietilamino-propiofenonei (tenuat)**

Tenuatul, folosit în terapeutică ca anorexiant, are următoarea formulă de structură:

$$C_6H_5—CO—\underset{\displaystyle N\,(C_2H_5)_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3\cdot HCl$$

Literatura de specialitate nu indică metode de dozare specifice pentru acest produs.

Analiza elementară nu este suficient de concludentă atunci cînd produsul este impurificat cu α-dietilamino-propiofenonă nesaturată, identificată cromatografic.

Studiul efectuat de autori a permis stabilirea unei metode polarografice specifice, care se bazează pe electroreducerea funcției cetonice din molecula substanței și a unei eventuale duble legături în catena laterală. Electroreducerea s-a efectuat într-o soluție hidroalcoolică de clorură de litiu 5%. Ca supresor de maxime s-a folosit soluția de gelatină 1%. Înregistrarea s-a făcut catodic de la — 1 V pînă la —2 V. $S = 1/200$. Acumulator = 4 V

Înălțimea treptei soluției de analizat s-a comparat cu înălțimea treptei unei soluții etalon înregistrate în aceleași condiții. În dozarea tenuatului se obțin două trepte: prima treaptă de la — 1 V pînă la —1,4 V [$E^{1/2} = -1{,}21$ V], iar cea de-a doua treaptă de la — 1,4 V pînă la — 1,8 V [$E^{1/2} = -1{,}65$ V]. Rapoartele Id/h și Id/c sînt constante în limitele de concentrație de la 0,02—0,1%. Obținerea unei a treia trepte indică prezența unei impurități cu dublă legătură.

Rezultatele obținute au permis stabilirea conținutului în probele de tenuat sintetizate în cadrul I.C.C.F.

muncitorului s-ar fi reîncărcat repede prin influență după întreruperea legăturii cu pămîntul.

Deși accidentul descris a avut loc într-un complex de împrejurări defavorabile, împrejurări care nu apar în practică decît rareori simultan, el arată totuși ce pericol prezintă electricitatea statică în locurile de muncă în care nu se pot evita formări de amestecuri de gaze inflamabile. În asemenea locuri de muncă este indicată încălțămintea cu talpă, bună conducătoare de electricitate. Studiile efectuate în legătură cu scurgerea electricității statice din organism la pămînt au dovedit că, în afara încălțămintei, în acest proces un rol important îl dețin și ciorapii. În acest sens s-a ajuns la concluzia că ciorapii groși de lînă sau mai multe perechi de ciorapi, purtați unul peste altul, sau ciorapi din fibre sintetice, în special în cazul unei transpirații reduse, creează o rezistență mare la scurgerea electricității statice.

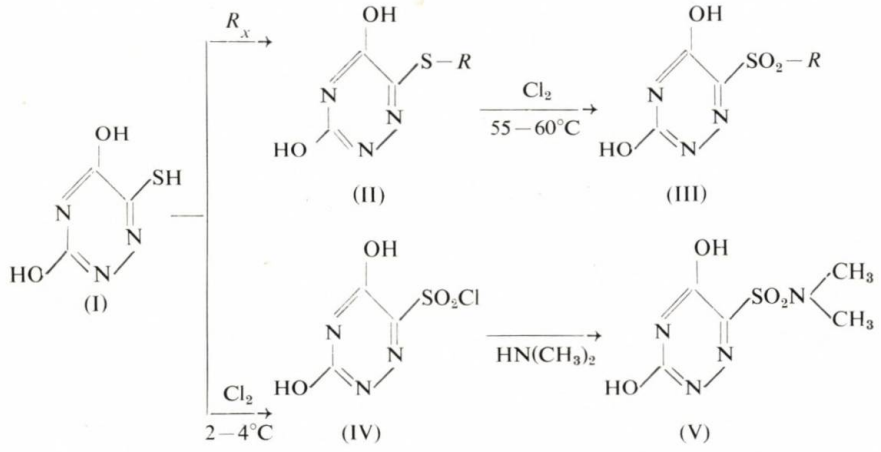
În concluzie, pentru evitarea încărcării cu electricitate statică a persoanelor care lucrează într-un mediu în care nu se poate evita formarea unor amestecuri de gaze inflamabile, este necesară încălțăminte cu talpă, bună conducătoare de electricitate, ciorapi potriviți, precum și o pardoseală suficient de bună conducătoare de electricitate.

[1] Troupe R., Polner J., Anal. Chem., vol. 30, 1958, pag. 129.

C. Cristescu şi Th. Panaitescu: **Substanţe cu eventuală acţiune citostatică.** Nota IV. **Derivaţi din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinei (6-azauracil)**

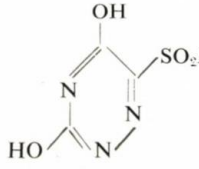
Continuarea cercetărilor asupra compuşilor din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinei [1,2] a condus la obţinerea unor derivaţi în poziţia 6 a nucleului conform schemei de reacţie:

Compuşii de tipul (III) au fost obţinuţi prin oxidarea 3,5-dihidroxi-6-tioeteri-1,2,4-triazinei[2] (II) cu clor, în mediu de alcool metilic absolut, la 55—60°C. Prin oxidarea în mediu apos a 3,5-dihidroxi-6-mercapto-1,2,4-triazinei (I) la temperatura de 2—4°C şi în prezenţă de acid clorhidric se obţine 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazin-6-sulfoclorură (IV), care reacţionează cu aminele primare sau secundare, pentru a forma sulfonamide (V).



Constantele fizice şi analizele produşilor obţinuţi sînt date în tabela 1.

Acţiunea farmacodinamică a substanţelor este în curs de cercetare.



[1] Cristescu C., Marcu J.: Pharmazie, vol. **16**, 1961, pag. 135.
[2] Cristescu C., Panaitescu Th.: Rev. Chim., vol. **12**, 1961, r. 11, pag. 675.

Tabela 1

R	p.t.	Calculat			Găsit		
		N,%	S,%	Cl,%	N,%	S,%	Cl,%
$-CH_3$	238—9	21,97	16,77	—	22,20	16,95	—
$-CH_2-CH_3$	228—9	20,47	15,62	—	20,40	15,80	—
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	193—4	18,01	13,75	—	18,30	13,70	—
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	207—8	16,08	12,27	—	16,20	12,10	—
	261—2 (des)	16,59	12,66	—	16,90	12,80	—
—Cl	208—9 (des)	—	—	16,76	—	—	16,56
	290 (des)	25,56	14,56	—	25,20	14,30	—

Lucrarea a fost executată la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice din Bucureşti.

M. Sterescu şi N. Kaim: **Studiul produşilor intermediari obţinuţi la sinteza dietilamino-propiofenonei (tenuat)**

Sinteza tenuatului se realizează prin bromurarea propiofenonei la monobrom-propiofenonă şi cuplarea acesteia cu dietilamină. Monobrom-propiofenona poate fi impurificată cu propiofenonă şi dibrom-propiofenonă.

Întrucît structura acestor substanţe este foarte apropiată, analiza amestecului a prezentat dificultăţi. Autorii au efectuat un studiu analitic fizico-chimic care a permis stabilirea proporţiei celor trei componenţi.

S-a dozat polarografic funcţia cetonică corespunzătoare celor trei componenţi, folosindu-se drept soluţie-electrolit un amestec de alcool etilic şi soluţie apoasă de clorură de litiu 10%, iar ca supresor de maxime — gelatina. Înregistrarea s-a făcut catodic, de la —1,4 pînă la —2,2 V.

Treapta obţinută s-a comparat cu treapta unei soluţii-etalon de propiofenonă, stabilindu-se conţinutul în cetonă al amestecului.

Bromul din acest amestec s-a dozat cu nitrat de argint, după o prealabilă tratare cu hidroxid de potasiu 30% în soluţie alcoolică.

Pentru stabilirea cantităţii de propiofenonă rămasă ca impuritate în produs (1—2%) s-a procedat în felul următor: pe o fîşie de hîrtie de filtru cromatografică s-au aplicat, sub formă de picături, concentraţii crescînde de propiofenonă (15, 20, 25, 30γ), alături de o cantitate de circa 100 ori mai mare de amestec.

După uscare, hîrtia s-a pulverizat cu soluţie de 2,4-dinitro-fenilhidrazină 1% în acid sulfuric 10% şi s-au obţinut pete roşii cu intensitate crescîndă, funcţie de concentraţia în propiofenonă, ceea ce a permis compararea probei cu etalonul şi aprecierea conţinutului aproximativ de propiofenonă.

Cantitatea de cetonă corespunzătoare propiofenonei s-a scăzut din totalul cetonei dozate polarografic, stabilindu-se astfel cantitatea de cetonă corespunzătoare amestecului de monobrom- şi dibrom-propiofenonă. Din calcul se poate determina raportul între monobrom- şi dibrom-propiofenonă.

★ ★ ★ ★

Unele măsuri necesare la anhidrizarea eterului cu sodiu

Într-o secţie de anhidrizare a eterului la o uzină chimică din străinătate a avut loc o explozie urmată de incendiu în următoarele condiţii: în vasul în care era depozitat eterul şi care dispunea de un refrigerent ascendent eficace, menit să micşoreze pierderile prin evaporare, s-a introdus peste eter sodiu metalic. La terminarea introducerii sodiului în eter, acesta a intrat într-o fierbere puternică şi s-a revărsat din vas pe podea. Pe podea a ajuns, o dată cu eterul revărsat, şi o cantitate oarecare de sodiu topit prin violenţa reacţiei. Podeaua fiind umedă, sodiul s-a aprins, şi de la acesta, bineînţeles, şi eterul revărsat, care a dus la aprinderea eterului din vas.

Din cercetările efectuate a rezultat că acest accident a fost provocat de o crăpătură greu vizibilă în mantaua de răcire a refrigerentului ascendent, între conductă şi flanşă. Prin această crăpătură, apa de răcire a pătruns continuu în cantităţi mici în refrigerentul ascendent şi de acolo s-a colectat în partea interioară a vasului în care s-a introdus eterul pentru anhidrizare. La introducerea sodiului, acesta a venit în contact direct cu apa colectată sub stratul de eter, provocînd o reacţie intensă de descompunere, care a dus la deversarea eterului.

Drept măsuri de prevenire a unor asemenea accidente a fost propusă verificarea periodică a etanşeităţii refrigerentului, înlocuirea refrigerentului din oţel cu unul din oţel inoxidabil pentru evitarea coroziunii acestuia, precum şi luarea unei probe de eter de la fundul vasului înainte de introducerea fiecărei şarje noi de sodiu, pentru a se examina dacă nu cumva a pătruns apă în eter.

DOCUMENTARE

Anorganică

Utilizarea metodei de extracție cu dizolvanți la prelucrarea chimică a minereurilor de uraniu

Prelucrarea chimică a minereurilor de uraniu comportă trei faze, și anume:

— Obținerea concentratelor de uraniu din minereuri și transformarea concentratului în U_3O_8 sau în uranați alcalini [$Na_2U_2O_7$ sau $(NH_4)_2U_2O_7$] cu un conținut de 60—70% uraniu.

— Purificarea compusului de uraniu pentru eliminarea completă a impurităților care absorb neutronii, ca de exemplu B, Cd și pămînturile rare.

— Obținerea hexafluorurii de uraniu pentru separarea izotopilor sau prepararea altor compuși sau aliaje speciale de uraniu pentru fabricarea elementelor de combustibil.

Pentru purificarea compușilor de uraniu a fost utilizată inițial metoda cu schimbători de ioni și extracția cu dizolvanți organici. Considerente tehnice și economice au determinat folosirea cu precădere a metodei de purificare cu dizolvanți organici, care este mai selectivă, mai ieftină și mai simplă.

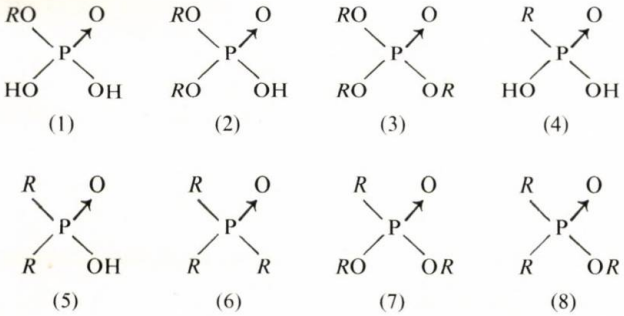
Dizolvantul organic folosit trebuie să satisfacă o serie de condiții, ca: selectivitate cît mai mare pentru compușii de uraniu; putere mare de dizolvare pentru compușii de uraniu; solubilitate cît mai redusă în apă; posibilitate de recuperare ușoară a uraniului din dizolvant; greutate specifică diferită de a apei în vederea separării cît mai ușoare a celor două faze; rezistență chimică și termică cît mai mare la agenți chimici și la temperaturi ridicate; toxicitate și inflamabilitate cît mai reduse.

Dizolvanții folosiți în prezent pot fi împărțiți în două clase, și anume: cei care dizolvă sărurile de uraniu și cei care dizolvă combinațiile chimice care formează compuși complecși cu sărurile de uraniu.

Primii pot fi esteri, eteri sau cetone, ca de exemplu fosfat de tributil, eter etilic, hexon etc. Dizolvanți complexanți pot fi acizii alchilfosforici (denumiți și schimbători cationici lichizi) precum și aminele organice (schimbători anionici lichizi).

În prezent sînt folosiți pe scară largă dizolvanții complexanți, deoarece aceștia pot fi folosiți și la extracția soluțiilor cu un conținut de acid sulfuric.

Dintre compușii fosforici se întrebuințează următoarele tipuri: acizi monoalchilfosforici (1), dialchilfosforici (2), trialchilfosfați (3), acizi alchilfosfinici (4), acizi dialchilfosfinici (5), oxizi trialchilfosfinici (6), fosfonați dialchilici (7) și fosfonați alchildialchilați (8).



Acești compuși sînt folosiți în soluții de dizolvanți mai ușori decît apa (fracțiuni de lampant) sau mai grei decît apa (tetraclorură de carbon).

Compușii anionici pot fi amine primare cu catena organică ramificată, amine secundare cu catena de carbon ramificată, amine terțiare cu catena liniară și amine terțiare cu catene ramificate. Și aceștia se întrebuințează împreună cu diluanți (cloroform, lampant etc.).

Metodele industriale de extracție pot fi împărțite în trei grupe, și anume:

— dezincrustarea minereurilor cu ajutorul extracției;

— extracția uraniului din soluțiile rezultate la dezincrustarea minereurilor;

— extracția concentratelor impure pentru obținerea de U_3O_8 de înaltă puritate.

Prima metodă este încă în stadiu de experimentare și nu poate fi aplicată decît la prelucrarea minereurilor bogate în uraniu.

Procedeele cele mai utilizate în cadrul metodei a doua sînt procedeele Dapex, cu esteri fosforici, și Amex, cu amine organice.

La procedeul Dapex se extrag soluții cu un conținut de aproximativ 1 g/l U_3O_8, cu ajutorul unei soluții de ester fosforic 0,1 *M* în petrol lampant. După extracție, concentrația fazei apoase în uraniu scade sub 0,0015 g U/l, iar faza organică conține 4,5—7 g U_3O_8/l. Cu anumite modificări, procedeul poate fi folosit la obținerea concomitentă a vanadiului și a molibdenului.

Procedeul Amex nu poate fi aplicat decît în cazul soluțiilor fiiltrate. Se lucrează cu o soluție 0,1 *M* de amină în petrol lampant, în mai multe etape de extracție. Prin această metodă, obținerea concomitentă a toriului, molibdenului și vanadiului i este mai ușoară.

La ambele procedee recuperarea uraniului din faza organică are loc cu ajutorul unei soluții de carbonat de sodiu.

După metoda a treia, concentratul impur se dizolvă întîi în acid azotic:

$$U_3O_8 + 8HNO_3 \longrightarrow 3UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2 + 4H_2O.$$

Se obțin soluții de nitrat de uranil avînd concentrații de 100—380 g/l, care se extrag, în majoritatea cazurilor, fără filtrare prealabilă cu fosfat de tributil dizolvat în petrol lampant, sau mai rar în xilen sau în tetraclorură de carbon. Nitratul de uranil se recuperează din faza organică cu ajutorul apei distilate. La nevoie, în vederea obținerii unui nitrat de uranil foarte pur, operația se repetă încă o dată sau chiar de mai multe ori.

Recent, în R.P.U. au fost executate încercări pentru extracția soluțiilor de nitrat de uranil cu ajutorul capril-monofosfatului, obținut din alcool caprilic și pentoxid de fosfor în petrol lampant, și prin hidroliza pirofosfatului format, cu ajutorul acidului clorhidric.

02—1—06

Recuperarea clorului din acid clorhidric rezidual

Pentru recuperarea clorului din acid clorhidric rezidual se întrebuințează un amestec de acid azotic și acid sulfuric. Printr-un control riguros se poate împiedica formarea clorurii de nitrosil. Reacția brută poate fi formulată astfel:

$$2HCl + 2HNO_3 \longrightarrow Cl_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Viteza de reacție este mare și nu necesită o aparatură voluminoasă. Clorul format în reacție poate fi ușor separat de NO_2. Bioxidul de azot se regenerează prin absorbție în acid azotic diluat și oxidare cu oxigen.

Acidul clorhidric se oxidează într-un reactor, la temperatura de 80°C. Clorul gazos și bioxidul de azot trec printr-un

turn de uscare într-o coloană de distilare, unde are loc distilarea fracționată a amestecului, la o presiune de 5,6 at.

La partea superioară a coloanei iese clorul gazos, de o puritate de 99,9 mol%, iar bioxidul de azot este eliminat din coloană sub formă lichefiată.

02—1—07

Ozonura de amoniu

Ozonura de amoniu (NH_4O_3) a fost obținută prin reacția amoniacului și ozonului diluat, la temperaturi de sub -100°C. Structura acestei combinații a fost stabilită prin comparație cu spectrele celorlalte ozonuri. Prin descompunerea ozonurii de amoniu, conform reacției:

$$2NH_4O_3 \longrightarrow NH_4NO_3 + 1/2O_2 + 2H_2O,$$

a putut fi stabilită formula brută. Compusul este nestabil peste -126°C.

02—1—08

Folosirea diborurii de titan

Diborura de titan se întrebuințează drept contact la introducerea curentului electric în celulele de electroliză pentru obținerea aluminiului din topitură.

Diborura de titan este un praf fin, uniform, având o puritate de 99,5%. Diborura de titan se prelucrează în piese, care au o rezistență electrică joasă, rezistă bine la flexiune, nu sînt atacate de oxigen pînă la 1 082°C și de sărurile corosive utilizate în fabricarea aluminiului. Prin folosirea diborurii de titan se vor putea schimba radical unele aspecte ale celulelor de electroliză a aluminiului.

02—1—09

Elementul 103

S-a semnalat descoperirea unui izotop al elementului 103, denumit Lawrencium. Iată cîteva detalii asupra obținerii și proprietăților acestui element: 3μg californiu (format din patru izotopi, în proporțiile 3,3% ^{249}Cf; 32,8% ^{250}Cf; 12,3% ^{251}Cf și 50,8% ^{252}Cf) au fost întinse pe o suprafață circulară a unei folii de nichel, avînd un diametru de 2 mm. Californiul de pe folia de nichel a fost bombardat într-un accelerator liniar de ioni grei, cu ioni de ^{10}B și ^{11}B, avînd loc următoarele reacții:

$$^{250}_{98}Cf\ (^{11}_{5}B,\ 4\ n)\ ^{257}103$$

$$^{251}_{98}Cf\ (^{11}_{5}B,\ 5\ n)\ ^{257}103$$

$$^{252}_{98}Cf\ (^{11}_{5}B,\ 6\ n)\ ^{257}103$$

Atomii de lawrenciu care se formează se desprind de suport din cauza reculului și sînt captați pe o bandă mică mobilă de cupru, care îi transportă în fața unui contor.

Contorul înregistrează particulele α eliberate de noul element. Lawrenciul are o activitate α de 8,6 MeV și o perioadă de înjumătățire de 8 $\pm$ 2 s. Aceste particule α dovedesc că a fost obținut de fapt elementul 103 și nu elementul 101 sau 102. Lawrenciul este un homolog superior al luteciului și este ultimul din seria actinidelor.

02—1—010

Obținerea prin reducere directă a aliajelor de toriu-aluminiu

Aliajele de toriu-aluminiu pot avea o utilizare importantă drept combustibil pentru reactoare nucleare de tip breeder. Aceste aliaje pot fi obținute prin reducerea directă a oxidului de toriu (ThO_2) cu aluminiu metalic. Se pot realiza aliaje cu un conținut de cel puțin 20% toriu, cu un randament aproape cantitativ, însă se pot obține și aliaje pînă la un conținut de 40% Th.

Pentru prepararea aliajului se încălzește un amestec din ThO_2 (25%) și criolită (75%) cu aluminiu, timp de 30 min, la 1 050°C. Viteza de reacție nu depinde de dimensiunile particulelor de ThO_2, dar crește prin agitarea topiturii. Reducerea este facilitată prin energia liberă de formare a compusului intermetalic $ThAl_3$. Ca produs secundar se poate obține sodiu metalic, prin reducerea criolitei de aluminiu.

02—1—011

Obținerea plutoniului metalic din clorură de plutoniu

A fost elaborat un procedeu pentru obținerea plutoniului metalic din clorură de plutoniu ($PuCl_3$), care se întrebuințează în loc de fluorură de plutoniu, avînd în vedere că radiația de neutroni emisă de $PuCl_3$ este de 64 ori mai puțin intensă decît cea emisă de PuF_4.

Plutoniul a fost precipitat în mod continuu cu oxalat, apoi filtrat și calcinat la 300°C pentru obținerea oxidului, care a fost clorurat cu fosgen la 500°C. S-au clorurat 250 g plutoniu pe oră. Clorura de plutoniu a fost redusă cu ajutorul calciului metalic, într-un vas de reacție, sub presiune, cu un randament de 97%.

Gazele reziduale de la clorurare, care au un conținut în plutoniu, au fost filtrate cu ajutorul unui filtru ceramic încălzit. Coroziunea aparaturii a fost evitată, lucrîndu-se într-o atmosferă lipsită de umiditate și folosindu-se piese metalice sau confecționate din materiale plastice rezistente.

02—1—012

Oxidarea bioxidului de sulf în pat fluidizat

Oxidarea bioxidului de sulf în vederea obținerii trioxidului de sulf cu catalizatori în pat fix, după metoda de contact, este bine cunoscută. O perfecționare a acestei metode pare să fie foarte dificilă. Astfel, mărirea concentrației de SO_2 nu este posibilă. Folosind catalizatori cu granulație obișnuită, de 4—6 mm, partea interioară a granulelor nu poate da un randament atît de bun ca stratul exterior; la o granulație sub 4—6 mm, rezistența stratului contra fluxului de gaze crește foarte mult, iar pierderile prin uzură și pulverizare cresc la fel. Catalizatorul de vanadiu obișnuit are o conductibilitate termică insuficientă, motiv pentru care temperatura nu este egal repartizată în întreaga secțiune a catalizatorului.

Toate aceste dezavantaje pot fi eliminate prin introducerea metodei cu catalizator în pat fluidizat. Productivitatea cuptoarelor de contact crește, construcția lor se simplifică și prețul de cost scade. Prin folosirea catalizatorului în pat fluidizat, suprafața activă a acestuia poate fi complet valorificată; gazele de reacție pot fi introduse la o temperatură mai redusă, unde încă nu există pericolul sinterizării catalizatorului, fără a dezechilibra bilanțul termic; se pot folosi gaze de contact de mare concentrație în SO_2; dimensiunile cuptorului de contact pot fi reduse fără micșorarea productivității etc.

Catalizatorul întrebuințat în pat fluidizat trebuie să aibă o rezistență mecanică mare, avînd granule sferoidale.

02—1—013

Agrochimie

Fabricarea îngrășămintelor sintetice din acid fosforic obținut pe cale umedă

Acidul fosforic obținut pe cale umedă nu este indicat pentru fabricarea îngrășămintelor lichide, deoarece conține impurități care precipită la neutralizarea amoniacului. Precipitatul cauzează astuparea conductelor și robinetelor; în același timp, se impune evitarea precipitării impurităților, cu care se pierd cantități importante din produs.

Cercetările au arătat că precipitarea impurităților poate fi împiedicată și se pot obține soluții practic limpezi, cu un conținut de mai puțin de 1% compuși solizi, prin complexarea metalelor care formează precipitate cu P_2O_5. Complexarea poate fi realizată prin adăugare de acid superfosforic cu un conținut de 76% P_2O_5 sau de acid superfosforic în prealabil neutralizat cu amoniac. Efectul complexant al acidului superfosforic se explică prin faptul că acesta conține acid pirofosforic și polifosforic, în proporție de 50%.

Rezultatele cele mai favorabile au fost obținute în cazul adăugării concomitente în vasul de reacție a acidului fosforic cu acidul superfosforic, în timpul neutralizării cu amoniac. Produsele rezultate nu au fost inferioare îngrășămintelor lichide fabricate din acid fosforic, obținut după metoda furnalului electric, care este mai costisitoare.

Ca agent de mascare, sarea de potasiu a acidului superfosforic este tot atît de eficace ca și sarea de amoniu sau acidul superfosforic liber. Folosirea sării de potasiu nu poate fi însă justificată din punct de vedere economic. Metafosfații de sodiu și de potasiu sînt lipsiți de eficacitate.

Pentru încercări s-a întrebuințat acid fosforic cu mai puțin de 2% substanțe insolubile, precum și două calități de

acid fosforic cu 3%, respectiv 20% insolubile. Încercările au fost efectuate în laborator şi în staţie-pilot şi apoi s-a trecut la folosirea industrială a procedeului.

Pentru îngrăşămintele de tip 8—24—0 şi 10—20—0 s-a întrebuinţat un acid superfosforic neutralizat cu amoniac, de tip 11—33—0, cu 20% P_2O_5 provenit din acid superfosforic. La fabricarea tipurilor 16—16—0, 8—16—8, 7—21—7 şi 9—9—9 a fost necesară folosirea unei proporţii de 30—40% P_2O_5 provenit din acid superfosforic.

Îngrăşămintele lichide care conţin N: P_2O_5: K_2O în alte proporţii decît cele de mai sus pot fi obţinute din tipurile complexate 8—24—0, prin adăugare de soluţii de uree, de alţi compuşi azotoşi şi de săruri de potasiu.

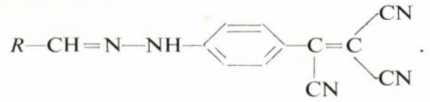
Este importantă menţinerea temperaturii în vasul de reacţie la sub 87°C în timpul neutralizării, din cauza pierderilor mari de apă prin evaporare.

02—6—01

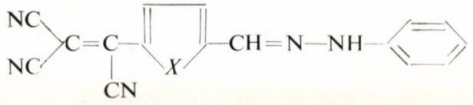
Organică

Coloranţi tricianvinilici

Aceşti coloranţi au fost obţinuţi prin reacţia hidrazinelor cu tetracianetilena. Grupa tricianvinilică intră în nucleul benzenic în poziţia para faţă de grupa hidrazinică:

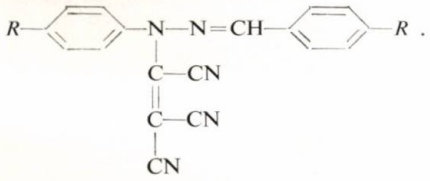


Fenilhidrazonele furfurolului şi pirol-2-aldehidei sînt substituite în poziţia 5 a nucleului heterociclic:



(în care X=O sau NH).

Benzaldehid-fenilhidrazonele substituite în poziţia para sînt atacate de tetracianetilenă la nivelul atomului de azot:

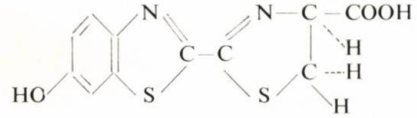


Aceşti compuşi sînt intens coloraţi şi dau coloraţii vii cu fibrele textile, inclusiv fibrele hidrofobe, ca de exemplu fibrele poliacrilnitrilice şi terilena.

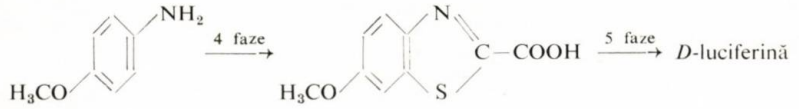
02—2—08

Sinteza *D*-luciferinei

Acest compus a fost sintetizat după ce structura sa chimică a fost elucidată. *D*-luciferina este un component important al sistemului care generează lumina licuricilor şi are următoarea formulă chimică:



Izomerul optic, *L*-luciferina, este inactiv în producerea luminii. *D*-luciferina a fost sintetizată după cum urmează: *p*-anisidina se condensează cu oxalat de etil, iar sulful se introduce în compus cu ajutorul pentasulfurii de fosfor. Prin oxidare cu ferocianură de potasiu se formează nucleul benztiazolic. Compusul carboxilic se transformă în nitril prin intermediul esterului şi amidei. Grupa metil se elimină din restul de anisidină cu clorhidrat de piridină, iar produsul rezultat se condensează în metanol apos, la temperatura camerei, prin condensare cu *D*-cistină, în *D*-luciferină:



D-luciferina poate servi la analiza trifosfatului de adenosină (ATP). Acest compus, luciferaza, în prezenţa enzimei (din licurici) emite lumina în prezenţa ATP. Randamentul cuantic este 100% şi fiecare moleculă de luciferină dă un cuant de lumină. Soluţii avînd o concentraţie de 10^{-11} mol ATP pot fi încă analizate exact cu luciferina.

02—2—09

Elucidarea constituţiei chimice a hemoglobinei umane

Hemoglobina umană constă în patru catene polipeptidice, dintre care cîte două sînt identice (catene α şi β). Catena α constă din 141 iar catena β din 146 radicali de aminoacizi avînd greutăţi moleculare de 15 128, respectiv de 15 870. Prin determinarea exactă a secvenţei aminoacizilor, constituţia chimică a hemoglobinei a fost complet elucidată.

Catenele α şi β din această proteină au o structură omologă, prezentînd drept caracteristică deosebită întreruperi de secvenţă, care au probabil o însemnătate genetică.

Asemănarea catenelor α şi β este destul de pronunţată; ele au însă unele elemente structurale comune deosebite, ca de exemplu fixarea radicalilor de prolină în poziţii aproape identice sau prezenţa radicalilor de fenilalanină în poziţii 44 şi 47, aşezate paralel cu radicalul hem şi servind probabil la stabilizarea acestuia, sub formă de complex π etc.

02—2—010

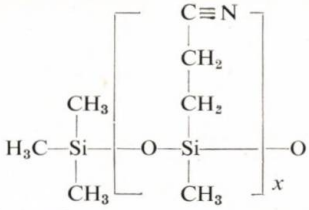
Macromolecule

Compuşi nitril-siliconici

Din cianetildiclorsilan au fost obţinuţi noi compuşi siliconici cu grupe nitrilice:

$$N{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}Si(CH_3)Cl_2 \ .$$

Aceste fluide nitril-siliconice, avînd formula generală:



au proprietăţi electrice foarte avantajoase şi sînt adecvate în special pentru condensatoare, avînd constanta dielectrică ridicată.

Aceşti compuşi se obţin prin hidroliză blîndă pentru obţinerea unui compus ciclic cu un grad de polimerizare mai mare. Apoi, prin adăugarea unui catalizator acid, ciclurile se deschid. După neutralizare cu bicarbonat de sodiu şi încălzire în vid se obţine produsul final, sub formă de lichid polar, cu punct de fierbere ridicat.

02—4—010

Polifenilensulfide liniare

Din sărurile alcaline ale *p*-halo-tiofenolilor au fost obţinute, prin policondensare, polifenilensulfide liniare termostabile. Polimerii obţinuţi sînt reproductibili şi stabili la temperaturi de peste 400°C.

Polimerizarea are loc în piridină, la 250°C, în atmosferă de argon sau de azot, timp de 6 ore. Derivaţii ioduraţi şi bromuraţi dau randamente aproape cantitative; derivaţii cloruraţi dau randamente de numai 85%, iar cei fluoruraţi de 91%. S-au întrebuinţat ca materii prime *p*-fluor, *p*-clor, *p*-brom şi *p*-iod-tiofenol, sub formă de sare de litiu, sodiu şi potasiu.

02—4—011

Noi catalizatori pentru stabilizarea şi prepararea răşinilor poliformaldehidice

A fost brevetată recent întrebuinţarea tetra-monohidroxialcoil-*N*,*N*,*N*′,*N*′-alcoilen-diaminelor pentru stabilizarea termică a răşinilor poliformaldehidice.

La obţinerea răşinilor formaldehidice se pot utiliza drept catalizatori de polimerizare acidul etansulfonic, clorura stanică, tetraclorura de titan sau tetraclorura de zirconiu.

Prin folosirea acestor cloruri, durata polimerizării poate fi redusă la 30 s.

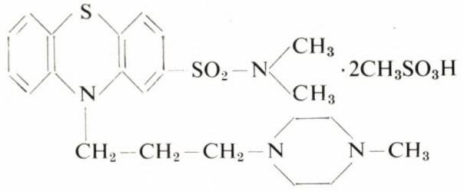
Prin folosirea trifluorurii de bor în faza gazoasă se poate polimeriza trioxanul în instalaţii după procedee continue.

02–4–012

Biochimie

Un nou derivat fenotiazinic cu acţiune neuroleptică

Compusul fenotiazinic 2-dimetil-sulfamoil-10-(3,4′-metil--1′-piperazinil-propil-)-fenotiazina, pus în circulaţie sub formă de dimetansulfonat şi denumit Majeptil sau Thioperazin, are o acţiune neuroleptică puternică. Acest compus este inodor, de culoare albă sau slab gălbuie, avînd p.t. = 227°C. Formula structurală este:

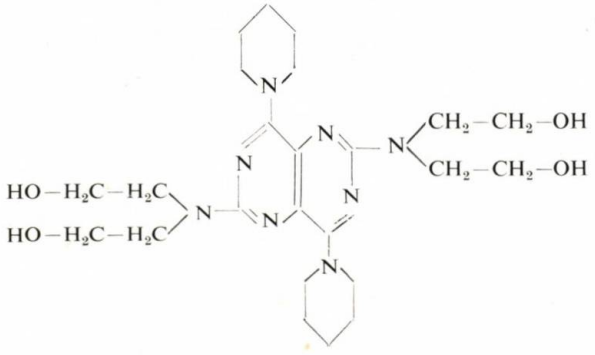


Se propune administrarea acestui medicament în cazuri de schizofrenie, la stări de excitaţie etc.

02–5–07

Nou medicament pentru dilatarea vaselor coronare

Medicamentul Persantin, folosit pentru tratarea insuficienţei coronare, este, din punct de vedere chimic, 2, 6-bis- (dietil-amino)-4,8-dipiperidino-pirimido-(5,4-*d*)-pirimidină:



Persantinul este un praf galben, puţin solubil în apă, cu gust amar.

02–5–08

Nou compus anticanceros

După cum s-a constatat prin încercările efectuate asupra animalelor, diacil-piperazinele au o acţiune anticanceroasă pronunţată. Unul dintre aceşti compuşi, *N*, *N*′-bis-3-brompropionil-piperazina este în curs de încercare clinică.

Se pare că aceşti compuşi, care constituie o nouă clasă de antimetaboliţi, acţionează ca nişte agenţi de alchilare. Prin înlocuirea bromului cu clor din compusul de mai sus se obţin produse mai puţin toxice, dar şi mai puţin active. Compusul cel mai activ din această serie se obţine prin înlocuirea atomului de brom cu grupa mesiloxi. Acest produs este ceva mai toxic, însă are cel mai larg spectru de activitate.

02–5–09

Diverse

Un nou tip de dezintegrare radioactivă

Acest mecanism de dezintegrare radioactivă a fost denumit radioactivitate cu doi protoni, din cauza emiterii simultane la dezintegrare a doi protoni. Pînă în prezent, acest mecanism de dezintegrare nu a fost observat, cu toate că este destul de răspîndit în natură şi poate fi observat la examinarea foarte atentă a fotografiilor obţinute cu ajutorul camerei cu bule. Un exemplu tipic este

$$^{16}_{N} \rightarrow {}^{14}_{O} + 2p.$$

Autorul presupune că există o dezintegrare similară în care se emit doi neutroni, de exemplu:

$$^{9}_{Be} + n \rightarrow {}^{8}_{Be} + 2n.$$

02–7–03

O nouă metodă de separare a compuşilor amorfi: precipitarea zonală

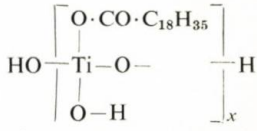
Precipitarea zonală este o nouă metodă foarte eficace pentru separarea materialelor amorfe. Cu toate că precipitarea zonală are multe trăsături comune cu topirea zonală, ea se bazează pe un alt principiu. La metoda de precipitare zonală, amestecul binar de separat se tratează mai întîi cu un solvent inert, pentru obţinerea unui amestec încă solid. O zonă a acestui amestec solid sub formă de coloană se încălzeşte pentru formarea unei zone lichide, calde, care înaintează în jos, prin coloană. Partea amestecului solid din apropierea imediată a zonei calde se topeşte. Pe măsură ce zona topită înaintează, partea lichidă de deasupra ei se solidifică, eliminînd concomitent compusul cel mai uşor solubil, care se concentrează în direcţia înaintării. Prin trecerea repetată prin coloană, se poate realiza o separare mai completă.

Precipitarea zonală poate fi întrebuinţată la separarea cerurilor de petrol, care nu pot fi fracţionate cu ajutorul topirii zonale. Compuşii macromoleculari sintetici pot fi uşor separaţi în fracţiuni cu greutăţi moleculare bine definite. Această nouă metodă este utilă, de asemenea, la separarea amestecurilor de hidrocarburi, ca de exemplu *p*-xilen şi *m*-xilen, cauciuc, grăsimi, sticlă, săruri anorganice etc.

02–7–04

Hidrofugarea construcţiilor

Cărămizile, construcţiile de beton etc. pot fi hidrofugate printr-un tratament cu stearat bazic de titan, cu un adaos de răşină siliconică. Stearatul bazic de titan:



este un compus polimer, avînd un grad de polimerizare nu prea mare; este solubil în white-spirit. Gradul de hidrofobizare a construcţiilor, obţinut prin aplicarea stearatului de titan în amestec cu circa 10% răşină siliconică, este mai mare decît hidrofobizarea obţinută prin folosirea exclusivă a siliconilor.

02–7–05

Izolarea vapoarelor-cisternă

S-a încercat, cu rezultate favorabile, izolarea vapoarelor-cisternă cu o spumă rigidă de poliuretan, aplicată pe suprafaţa exterioară a cisternei şi protejată cu un strat de poliester reinforsat. Spuma poliuretanică obţinută cu ajutorul unor hidrocarburi fluorurate este mai eficace decît izolaţiile obişnuite şi este incomparabil mai uşoară. Repararea şi menţinerea izolaţiei vor fi, de asemenea, mai simple.

02–7–06

INFORMAŢII ECONOMICE

U.R.S.S.

Congresul al XXII-lea al Partidului Comunist al Uniunii Sovietice a trasat o serie de sarcini importante referitoare la dezvoltarea industrială în perspectivă a Uniunii Sovietice.

În următorii 20 de ani Uniunea Sovietică va deveni cea mai mare putere industrială din lume. Odată cu dezvoltarea economiei naţionale, în U.R.S.S. se prevede şi o dezvoltare rapidă a industriei chimice.

Dezvoltarea industriei în U.R.S.S. între anii 1960—1980
(preţuri de la 1 iulie 1955)

Anii	1960	1970	1980	Creştere 1980/1960
Producţia globală industrială preţuri de gros, mrd. rb.	155	408	970—1 000	6,2— 6,4
Energie electrică, mrd. kWh	292,3	900—1 000	2 700—3 000	9,2—10,3
Oţel, mrd.t	65,0	145	250	3,8
Ţiţei, mrd.t	148	390	690—710	4,7— 4,8
Gaze, mrd.m³	47,2	310—325	680—720	14,4—15,2
Cărbuni, mrd.t	513	686—700	1 180—1 200	2,3— 2,4
Îngrăşăminte minerale, unităţi convenţionale, mil. t	13,9	77	125—135	9—9,7
Materiale plastice şi răşini sintetice, mii t	332	5 300	19 000—21 000	57—63
Fibre artificiale şi sintetice, mii t	211	1 350	3 100—3 300	14,7—15,6
Ciment, mil. t	45,5	122	233—235	5,1—5,2

În cadrul industriei chimice, se va dezvolta cu precădere fabricarea de îngrăşăminte minerale, de materiale plastice, fibre artificiale şi sintetice, cauciuc sintetic. Drept materii prime pentru industria chimică, se vor utiliza pe scară tot mai largă produsele provenite din chimizarea ţiţeiului şi a gazelor naturale. Aceste materii prime permit obţinerea unui sortiment larg de produse de sinteză, în condiţii tehnico-economice deosebit de avantajoase.

R. P. Polonă

Printre obiectivele de bază ale industriei chimice din R. P. Polonă se numără şi dezvoltarea industriei materialelor plastice şi a amoniacului sintetic.

Astfel, în anul 1960 s-au produs 45 000 t materiale plastice, adică de două ori mai mult decît în anul 1959, şi aproximativ 20 000 t cauciuc sintetic. În decursul anului 1961 s-a realizat o nouă sporire a producţiei: pentru materiale plastice pînă la 64 000 t, iar pentru cauciuc sintetic pînă la 31 000 t.

Privitor la industria de fibre sintetice se prevede ca în anul 1965 producţia să fie de peste zece ori mai mare decît aceea realizată în anul 1958. În anul 1963 se prevede începerea producţiei de fibre poliesterice, care va atinge — pînă la sfîrşitul aceluiaşi an — un volum de 7 000 t/an.

Noul plan cincinal al Republicii Populare Polone prevede o dezvoltare cu 52% a producţiei industriale pînă în anul 1965. În cele ce urmează, sînt prezentate procentele de creştere — în acest interval de timp — pentru cele mai importante ramuri industriale.

Industria chimică	104,6%.
Industria electrotehnică	100,6%.
Industria metalurgică şi construcţia de maşini	76,0%.
Industria articolelor de îmbrăcăminte	35,0%.
Industria alimentară	35,0%.
Industria de piele şi încălţăminte	26,8%.
Agricultura	22,0%.

După cum se poate observa, centrul de greutate îl ocupă industria grea, căreia îi sînt alocate 40% din volumul total al investiţiilor.

R. P. D. Coreeană

După datele oficiale comunicate, planul producţiei industriale din R. P. D. Coreeană a fost depăşit în anul 1960 cu 3%. La principalele ramuri industriale s-au obţinut următoarele realizări:

	1960	1959
Energie electrică, mrd.kWh	9,14	7,81
Cărbune, mii t	10,620	8,854
Oţel, mii t	641	451
Tractoare, bucăţi	3 002	104
Îngrăşăminte minerale, mii t	561	391
Ciment, mii t	2 285	926

Din totalul investiţiilor pe anul 1960, un procent de 68% a fost utilizat pentru construirea de instalaţii noi şi reconstruirea celor existente. Venitul naţional a crescut în anul 1960 cu 10% faţă de anul 1959, iar salariul mediu al muncitorilor şi funcţionarilor a crescut în medie cu 6%.

R. P. Ungară

Conform datelor comunicate de Direcţia de Statistică, producţia chimică a R. P. Ungare a înregistrat în anul 1960 creşteri substanţiale faţă de anul 1959:

Produse, t	1960	1959
Superfosfat	266 140	230 900
Acid sulfuric	164 290	147 780
Sodă caustică	16 790	15 940
Fenoplaste	2 840	2 330
CPV pulbere	190	8
Caprolactamă	300	260
Îngrăşăminte chimice cu azot	279 250	244 950
Detergenţi	7 810	7 280

Îngrăşămintele cu azot se fabrică în cea mai mare parte la Combinatul chimic de la Borsod, care a livrat agriculturii

în anul 1959 o cantitate de 132 000 t îngrăşăminte. Prin alocarea unor noi fonduri de investiţii, se prevede dublarea producţiei de îngrăşăminte cu azot la combinatul Borsod, într-un viitor apropiat.

India

Uniunea Sovietică va acorda Indiei credite în valoare de 112,5 milioane ruble, pentru realizarea celui de-al treilea plan cincinal 1961—1965.

Cu ajutorul acestor credite se vor construi, printre altele:

— o centrală hidroelectrică pe rîul Bhakra, avînd o putere instalată de 480 000 kW;

— o rafinărie de ţiţei, la Gudjerat, cu o capacitate de prelucrare de 2 milioane t ţiţei brut pe an;

— o instalaţie pentru spălarea cărbunilor, cu o capacitate de 3 milioane t pe an;

— o uzină pentru produse refractare, unde se vor realiza anual 125 000 t produse de şamotă şi oxid de magneziu.

Cu acest credit, Uniunea Sovietică a pus în total, începînd din 1953, la dispoziţia economiei din India fonduri care ating suma de 3,85 miliarde rupii.

Dezvoltarea economiei în ţările socialiste va continua şi în anii următori într-un ritm susţinut. Planurile de perspectivă ale producţiei industriale prevăd sporuri care variază între 56,4 şi 250% pentru perioada viitoare de cinci pînă la şapte ani.

Datele prezentate în tabela 1 înfăţişează creşterea producţiei industriale în ţările socialiste, conform planurilor de perspectivă.

Ritmul de dezvoltare a economiei în ţările socialiste este considerabil mai rapid decît acela realizat în ţările capitaliste, fapt care ne arată că într-un interval de timp relativ scurt se va ajunge din urmă şi se va depăşi producţia pe cap de locuitor din cele mai puternice state capitaliste. În tabela 2 se dau creşterile medii anuale pentru producţia industrială realizate în ţările socialiste precum şi într-o serie de ţări capitaliste, pentru intervalul 1951—1959.

Concomitent cu dezvoltarea economiei ţărilor socialiste se constată o creştere considerabilă a procentului pe care îl reprezintă producţia lor industrială faţă de producţia mondială. În tabela 3 se prezintă — la trei produse industriale importante — procentul din producţia mondială care revine ţărilor socialiste într-o perioadă de 30 de ani.

În prezent, în ţările socialiste se dezvoltă o puternică industrie chimică, care ocupă un loc tot mai important în cadrul economiei acestor ţări. În anul 1959, locul ocupat de industria chimică în cadrul producţiei industriale în cîteva dintre ţările socialiste a fost:

U.R.S.S.	5,5%;
R. D. Germană	14,5%;
R. P. Romînă	7,3%;
R. P. Polonă	4 %.

Tabela 1

DEZVOLTAREA PRODUCŢIEI INDUSTRIALE ÎN PERSPECTIVĂ ÎN UNELE ŢĂRI SOCIALISTE

Ţara	Anii	Creşterea
U.R.S.S.	1959—1965	cu 80%
R. P. Polonă	1959—1965	cu 80%
R. S. Cehoslovacă	1961—1965	cu 56,4%
R. D. Germană	1959—1965	cu 88%
R. P. Ungară	1959—1965	cu 65—70%
R. P. Romînă	1960—1965	de 2,1 ori
R. P. D. Coreeană	1961—1967	de 2,5 ori
R. D. Vietnam	1961—1965	cu 148%
R. P. Mongolă	1960—1965	de 2 ori

Tabela 2

CREŞTEREA ANUALĂ A PRODUCŢIEI INDUSTRIALE ÎN UNELE ŢĂRI SOCIALISTE ŞI UNELE ŢĂRI CAPITALISTE ÎNTRE ANII 1951-1959, %

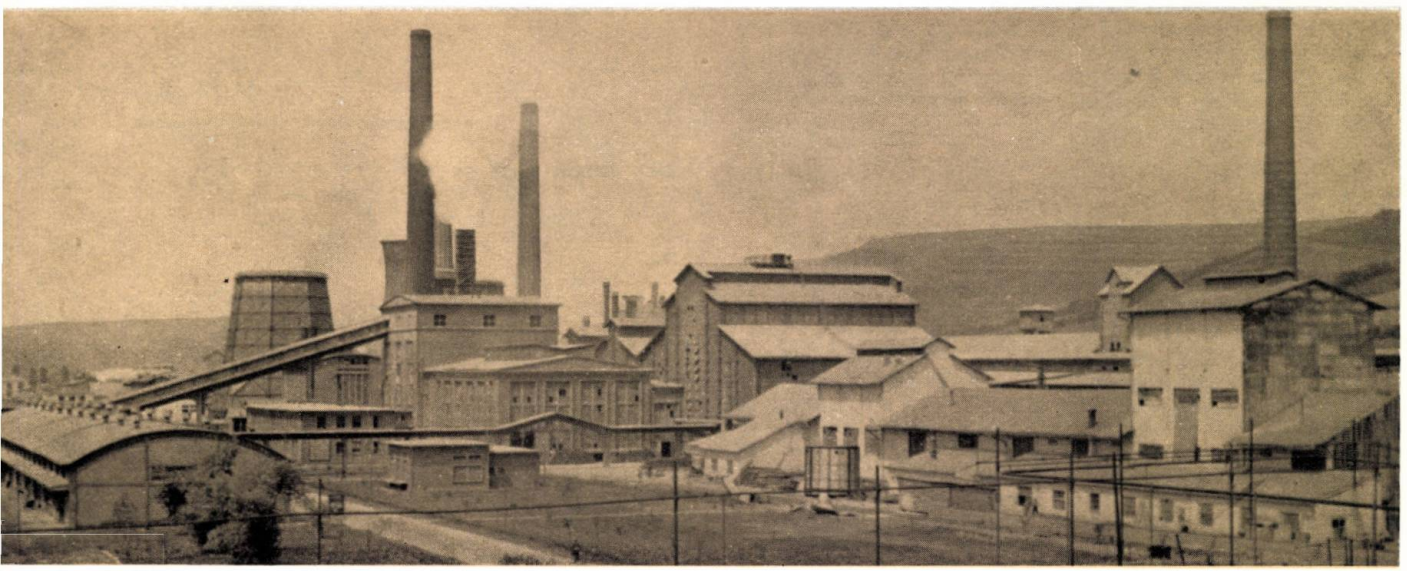
Ţările socialiste	Creşterea	Ţările capitaliste	Creşterea
U.R.S.S.	11,9	S.U.A.	3,9
R. P. Chineză	28,4	Anglia	2,7
R. P. Polonă	13,1	Franţa	6,3
R. S. Cehoslovacă	10,8	Italia	8,3
R. D. Germană	11,6	R. F. G.	9,4
R. P. Ungară	10,2	Belgia	2,8
R. P. Romînă	12,9	Grecia	8,8
R. P. Bulgaria	14,4	Suedia	2,5
R. P. D. Coreeană	22,7	India	5,0

Tabela 3

PROCENTUL DIN PRODUCŢIA MONDIALĂ PENTRU O SERIE DE PRODUSE INDUSTRIALE REALIZAT DE ŢĂRILE SOCIALISTE, %

Produsul	1929	1937	1950	1955	1959
Petrol					
Ţările socialiste	6,7	10,2	8,4	11,0	15,0
U.R.S.S.	6,7	10,2	7,2	9,2	13,2
Cărbune					
Ţările socialiste	2,7	8,6	28,2	36,8	49,8
U.R.S.S.	2,7	8,6	14,2	18,7	20,3
Fontă					
Ţările socialiste	4,1	14,0	18,5	24,6	35,5
U.R.S.S.	4,1	14,0	14,6	17,5	19,6

Combinatul chimic « K. Marx » — vedere generală.



ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La uzina de superfosfat și acid sulfuric de la Năvodari a intrat în funcțiune cu 112 zile înainte de termen linia a doua de acid sulfuric cu un grad avansat de automatizare. Aici prăjirea piritei se execută în cuptoare cu ardere în pat fluidizat, la care se face și recuperarea căldurii de ardere a piritei. Față de vechea instalație, indicii tehnico-economici s-au îmbunătățit simțitor.

Tot la această uzină a fost realizat dispozitivul de scuturare cu electrovibratoare la filtrele electrice uscate de la linia veche, procedeu care se află în curs de extindere la toate celulele filtrului vechi.

★

Colectivul uzinei de îngrășăminte chimice « Petru Poni » a contribuit la perfecționarea sistemului de dozare a materiilor prime de la secția de superfosfat, obținînd un produs cu 17,5—17,8% P_2O_5 față de 16,5—17% P_2O_5, cît se obținea la începutul anului 1961.

★

La uzina de produse sodice din Ocna Mureș se obține sodă caustică de calitatea I prin perfecționarea decantării sărurilor din leșia groasă. Față de întreaga producție a uzinei, soda caustică de calitatea I se realizează în proporție de 60%.

Este de remarcat că în sectorul industriei chimice anorganice soda calcinată produsă în ultimul timp a fost 100% de calitate superioară, față de trimestrul al II-lea al anului 1961, cînd procentul era de 80%.

★

Prin aplicarea planului de măsuri tehnico-organizatorice la combinatul chimic « Karl Marx » din Tîrnăveni, întreaga producție de clorură de calciu a ajuns să fie de calitatea I. De fapt, la acest combinat, preocuparea pentru îmbunătățirea calității produselor a dat rezultate bune și la secția de fabricare a insecticidelor. Prin sistematizarea fluxului tehnologic la fabricarea HCH, calitatea acestuia s-a îmbunătățit simțitor, obținîndu-se un produs cu maximum 0,9% H_2O, față de 2—4% H_2O cît se prevedea. De asemenea, la clorura de polivinil, conținutul de cenușă a fost redus de la 3 la 1,8%; la carbid, volumul degajat de acetilenă pe kilogram a crescut de la 278 l în 1960 la 279,5 l în nouă luni ale anului 1961.

★

Spre sfîrșitul anului 1961, la Uzinele chimice Turda, calitatea clorurii de polivinil pentru paste a fost îmbunătățită în ceea ce privește viscozitatea, care a atins 7 000—8 000 cP, față de 12 000 cP realizat pe trimestrul I al aceluiași an.

★

Introducerea și extinderea tehnicii noi în industria de materiale plastice a fost efectuată prin schimbări de procese tehnologice și prin înlocuiri de materii prime cu altele mai economice.

La fabrica de mase plastice « București », de pildă, a fost schimbată formula compoziției materialului țevilor de CPV pentru hidroameliorații, în scopul îmbunătățirii calității și al sporirii rezistenței la șoc. Totodată, la Fabrica de mase plastice din Buzău a început fabricarea de CPV expandat cu materie primă mai economică.

În cadrul Fabricii chimice din Orăștie, mărirea randamentului de extracție la tanin s-a obținut prin reanalizarea procesului tehnologic, fapt care a contribuit la scăderea consumului specific de coajă de molid pe tona de tanin de la 13,56 t/t planificat la 10,68 t/t.

★

Noi produse au fost realizate în ultimul timp în industria chimică. Astfel, la fabrica de mase plastice « București » a început fabricarea tuburilor de CPV înlocuitoare de tub Pantzer pentru toate dimensiunile; de asemenea, s-a produs o serie de flacoane din polietilenă pentru ambalat detergenți, șampon lichid și vopsele. Pentru uzinele constructoare de mașini, au fost confecționate diferite piese din polietilenă și relon, pentru înlocuirea pieselor metalice.

Fabricile prelucrătoare din sector au produs, de asemenea, căști de textolit pentru silvicultori și mineri, ambalaje de polistiren cu capace de polietilenă pentru ambalat alimente, repere de bachelită pentru înlocuirea diferitelor piese de metal la tractoare și mașini agricole, noi modele de feronerie de bachelită.

★

Pentru îmbunătățirea calității produselor, colectivele de muncă din cadrul Combinatului chimic Făgăraș au realizat un sort nou de bachelită colorată — utilizat pentru modelele noi de feronerie la blocurile de pe litoralul mării — precum și azotat de amoniu, îngrășămînt neaglomerat prin înlocuirea amarantului.

În industria de materiale plastice au fost date în exploatare utilaje pentru prelucrarea materialelor plastice și s-au efectuat probe tehnologice la o nouă instalație de fabricare a melaminei.

★

Introducerea mecanizării, mărirea sortimentului de produse și modernizarea tehnologiilor existente au contribuit, în sectorul de chimie organică, la obținerea unor importante realizări.

Astfel, în ultimele luni, la uzinele « Nicolae Teclu » s-au terminat lucrările pentru mărirea capacității instalației de dublă turnare, aclimatizarea aerului și mecanizarea transportului dispozitivului de susținere a hîrtiei fotosensibile; acestea au contribuit la sporirea capacității de producție a instalației cu peste 100%.

La fabrica « Transilvania » din Oradea, condițiile de muncă au fost îmbunătățite prin mecanizarea alimentării mașinilor de finisat vopsele cu ajutorul pompelor cu roți dințate și prin mecanizarea transportului pigmenților uscați la moara perplex și a încărcării colofoniului în cazane la secția fierbătorie.

Colectivul fabricii « Colorom » din Codlea a realizat, utilizînd rezerve interne, mărirea capacității de producție a instalației de fabricare a hîrtiei heliografice și schimbarea colorantului fotosensibil utilizat; producția de acid H a fost sporită.

Tot în sectorul industriei chimice organice au fost montate instalații de distilare a anhidridei ftalice, în vederea îmbunătățirii calității produsului care constituie materia primă pentru plastifianți.

În ultimele luni, fabricile de coloranți au produs noi sortimente de calitate superioară.

În domeniul producției de lacuri și vopsele s-a extins folosirea produselor sintetice — rășini alchidice, emulsii de acetat de polivinil, copolimer vinilic — care conferă produselor caracteristici peliculogene superioare.

Pentru îmbunătățirea calității tananților s-a realizat un produs cu indici calitativi superiori produsului realizat la începutul anului 1961, prin îmbunătățirea tehnologiei — răcirea, decantarea și centrifugarea în condiții optime a zemurilor tanante.

RECENZII

Bratu Em. A.: **Operaţii şi utilaje în industria chimică,** vol. II, Bucureşti, Editura tehnică, 1961.

Continuînd studiul principalelor operaţii-tip început în volumul I cu operaţiile hidrodinamice şi separarea sistemelor polidisperse, precedate de o parte pregătitoare, volumul II de operaţii şi utilaje în industria chimică se ocupă de operaţiile termice şi de operaţiile de difuziune.

Partea a patra privind operaţiile termice începe cu un capitol (capitolul XIX) privitor la transmiterea căldurii prin conducţie şi convecţie — la temperaturi variabile în regim staţionar şi nestaţionar — şi transmiterea căldurii prin radiaţie cu numeroase consideraţii teoretice şi practice. Fiecare subcapitol este lămurit prin cîteva exemple de calcul tabelate, folosindu-se noţiunile de suprafaţă izotermă, gradient de temperatură, difuzivitate termică, conductivitate termică etc. definite la începutul capitolului şi prin tabele, ca cea cu date termice pentru materialele uzuale de la pag. 13.

Capitolul XX se referă la încălzirea aparatelor din industria chimică. La descrierea încălzirii cu purtătorii de căldură în stare gazoasă, considerăm că ar fi fost util să se dezvolte mai mult încălzirea cu arzător scufundat (pag. 117), dată fiind extinderea luată în ultimul timp de acest sistem de încălzire şi evaporare; în orice caz, o schiţă a dispozitivului de ardere submersă ar fi fost lămuritoare. Foarte folositoare este tabela XXI, care redă coeficientul total de transfer termic. Este regretabil însă că acest capitol este lămurit printr-un singur exemplu, care se referă la încălzirea unui distilator prin pompă de căldură şi lipsesc exemple la încălzirea cu purtători de căldură şi la încălzirea electrică, aplicate des în practică. La pagina 131 la încălzirea cu săruri topite, în tabela XX—3 sînt prezentate numai proprietăţile amestecului ternar, deşi în text este recomandată şi reţeta amestecului binar. La încălzirea cu radiaţii infraroşii, ne bucură citarea unui exemplu de realizare de la o fabricaţie indigenă (polivitamine), cu atît mai mult cu cît nu sînt prea dese cazurile cînd se folosesc astfel de exemple. Figurile care ilustrează capitolul îl fac uşor accesibil pentru apropierea tehnicii de încălzire cu difil (fig. 11, 12, 19 şi 20) şi pentru înţelegerea funcţionării dispozitivelor de evacuare a condensatului (fig. 15, 16 şi 17). Foarte utilă este tabela XX—2, care indică principalele proprietăţi a trei purtători lichizi de căldură (difil, aroclor, arilsilicon) în comparaţie cu apa.

Capitolul XXI se ocupă cu schimbătoarele de căldură, precizîndu-se în tabela XXI—1 denumirile tipurilor de aparate mai răspîndite, schema de principiu şi scopul întrebuinţării. Se descriu schimbătoarele de căldură cu serpentină, cu ţevi coaxiale tubulare etc. şi se dau indicaţii pentru proiectarea schimbătoarelor de căldură, diagrame de calcul şi o tabelă pentru valorile cîtorva mărimi recomandate în calculul rapid al schimbătoarelor de căldură. La pagina 152 nu ar fi fost lipsită de interes o reproducere din catalogul întreprinderii «Anticorozivul» a schimbătoarelor de căldură din grafit (grafal), a căror fabricaţie a început şi în ţară.

În timp ce calculului schimbătoarelor de căldură spirale i se rezervă şase pagini celorlalte tipuri de schimbătoare de căldură li se acordă mai puţin interes, deşi sînt mai uzuale. La pagina 66 se dau multe indicaţii privind regeneratorul de căldură în regim staţionar Ljungström, cu disc rotitor, şi se face numai o scurtă menţiune asupra sistemului cu bile ceramice circulînd în contracurent cu gazele, sistem care cîştigă teren în practică şi pare a avea perspective de răspîndire.

În capitolul XXII se tratează probleme de răcire şi condensare, începînd cu răcirea cu apă pînă la răcirea cu amestecuri eutectice frigorifice.

După reamintirea legăturii dintre randamentul ciclului Carnot şi capacitatea sa teoretică, se arată că în instalaţiile funcţionînd după ciclul umed se înlocuieşte destinderea adiabatică cu una izentalpică folosind regulator de presiune.

În tabelele de la paginile 178—179 se dau proprietăţile agenţilor frigorigeni uzuali şi la pagina 180, comportarea lor într-o instalaţie frigorifică. Foarte utilă este tabela de la pagina 187, cu caracteristicile compresoarelor sovietice pentru amoniac şi freon. Ar fi fost însă util să se adauge şi o tabelă cu tipurile de fabricaţie indigenă. Urmează descrierea instalaţiilor frigorifice cu absorbţie (cu şi fără pompă) şi cu adsorbţie şi răcirea la temperaturi scăzute în cascadă. În completare, este descrisă pe scurt lichefierea gazelor după procedeele Linde, Claude, Heyland Kapitza (pag. 193—197) şi date privind fabricarea gheţii artificiale. La subcapitolul condensare se descriu condensatoarele de suprafaţă tubulare, cu injectoare şi spirale.

Capitolul XXIII tratează evaporarea, prezentînd într-o tabelă factorii mai importanţi care influenţează concentrarea soluţiilor prin evaporare. Se dă formula Tişcenko pentru calculul temperaturii de fierbere a unei soluţii şi o tabelă a 11 produse uzuale în soluţii de 10—80% în apă, indicînd creşterea punctului de fierbere în funcţie de concentraţie. Exemple numerice de probleme uşurează înţelegerea şi aplicarea numeroaselor formule, tabele şi diagrame ale acestui capitol. De asemenea, se dau indicaţii preţioase privind criteriile de alegere a tipului de evaporare după condiţiile specifice ale tehnologiei, cum şi indicaţii privind posibilitatea de a reduce consumul de abur primar şi apă de răcire prin aplicarea pompei de căldură la evaporator.

Partea a cincea, ultima, a cărţii este destinată operaţiilor de difuziune.

Capitolul XXIV se ocupă cu difuziunea propriu-zisă, reamintindu-se legea lui Fick şi dîndu-se valorile coeficientului de difuziune în aer şi apă a 15 substanţe. Se menţionează procedeele de difuziune într-o singură fază (atmoliza, difuziunea termică şi prin membrane găurite) şi sub formă de tabele, operaţiile de difuziune în două faze.

Capitolul XXV se ocupă pe larg cu o operaţie frecventă în industria chimică — uscarea.

După reproducerea clasificării lui Rehbinder privind formele de legare a umidităţii în materialele solide, se indică sub formă de tabelă umiditatea de echilibru a zece substanţe uzuale la diferite stări hidrometrice. Urmează noţiuni privind cinetica uscării (viteza şi durata) şi o clasificare a uscătoarelor; se descriu patru tipuri de uscătoare cu circulaţie, un uscător cu condensare şi diverse tipuri de uscătoare-tunel, indicîndu-se 12 moduri diferite de montare a ventilatoarelor şi a încălzitoarelor. Mai sînt descrise uscătoarele cu benzi, cu falduri, uscătoarele-turbină şi uscătoarele rotative, precum şi uscătoarele cu tambur şi uscătoarele transportoare elicoidale şi cu braţe, capitolul terminîndu-se cu descrierea uscătoarelor pneumatice, a atomizoarelor, a uscătoarelor lucrînd în vid, precum şi a uscării prin îngheţare, prin iradiere cu infraroşii şi prin încălzire cu curenţi de înaltă frecvenţă. Tabela de la paginile 325—328 dă indicaţii preţioase pentru alegrea uscătoarelor corespunzătoare unor scopuri precise.

Uscarea gazelor este tratată relativ sumar. Dată fiind importanţa operaţiei de uscare a gazelor pentru evitarea coroziunii sau pentru reuşita unor reacţii inhibate de umiditate, considerăm că ar fi fost necesară o tratare mai largă, cu exemplificări numerice de calcul şi în accentuarea importanţei punctului de rouă.

Se enunţă numai procedeele prin răcire, prin comprimare, prin absorbţie şi prin adsorbţie. În tabela de la pagina 330, se indică presiunea vaporilor de apă în contact cu nouă substanţe higroscopice din care lipsesc însă silicagelul (fabricat în ultimul timp şi în ţară), glicerina şi etilen-glicolul, precum şi gelul de alumină, intrate în practica curentă a uscării gazelor, în ultimul timp.

Capitolul XXVI se ocupă cu absorbţia. După cîteva consideraţii introductive asupra echilibrului gaz-lichid, se dă constanta lui Henry pentru 16 gaze uzuale şi solubilităţile H, N, O, şi CO şi CO_2 în apă la diferite presiuni şi temperaturi. După unele indicaţii privind determinarea coefi-

cientului de absorbţie, se dau îndrumări asupra calculului coloanelor de absorbţie şi se descriu absorberele de suprafaţă, barbotoarele cu pulverizare, scruberele etc. Pentru absorberele cu umplutură se indică, în tabele, natura umpluturilor, dimensiunilor, încărcătura, aria volumetrică şi factorii specifici, indicîndu-se viteza optimă a gazului. Capitolul se încheie cu schema unei instalaţii de absorbţie-desorbţie şi date asupra chemosorbţiei.

Capitolul XXVII tratează distilarea şi rectificarea. Se dau diagramele de fierbere şi de echilibru pentru un amestec binar, diagrama Ponchon (entalpie-concentraţie) şi diagramele unor amestecuri azeotropice, apoi tabele pentru o serie de amestecuri azeotropice binare şi ternare (pag. 381), cum şi pentru echilibrul lichid-vapori al cîtorva amestecuri binare. După ce se face teoria distilării, se prezintă rectificarea amestecurilor binare şi metodele de determinare a numărului de talere teoretice şi a refluxului.

Distilarea azeotropică este exemplificată cu extragerea benzenului din benzină folosind acetonă ca antrenant şi cu obţinerea alcoolului etilic absolut folosind benzen ca antrenant, iar distilarea extractivă este exemplificată pentru un amestec de benzen-ciclohexan, folosind furfurol ca dizolvant, şi concentrarea acidului azotic în prezenţă de acid sulfuric.

În continuare sînt descrise coloanele de rectificare cu talere cu clopote şi cu plăci perforate şi coloanele cu umplutură. Se descrie rectificarea amestecurilor gazoase, lichefiate, exemplificîndu-se cu rectificarea aerului lichid pentru separarea oxigenului şi azotului. Antrenarea cu vapori de apă este enunţată numai principial (pag. 451). Capitolul se încheie cu distilarea moleculară.

Capitolul XXVIII se referă la extracţia lichid-lichid. După ce se face o introducere scurtă privind principiul, terminologia şi aplicaţiile, se indică procedeele generale de extracţie şi tipurile de extractoare mai obişnuite.

În capitolul XXIX se tratează cele trei tipuri de adsorbţie (fizică, chimică şi persorbţie). După o parte introductivă privind teoriile adsorbţiei (strat mono- şi polimolecular, condensare capilară), se discută formularea analitică a izotermelor de adsorbţie după diverşi autori. Se fac consideraţii practice privind capacitatea de adsorbţie, dîndu-se caracteristicile a trei adsorbanţi uzuali (cărbune activ, silicagel şi alumină activată), amintindu-se şi de pămînturile decolorante. Nu se menţionează însă faptul că gelul de silice, cărbunele activ şi pămînturile decolorante se fabrică curent şi la noi în ţară. Hipersorbţia este exemplificată cu o instalaţie pentru separarea etilenei.

Capitolul XXX se ocupă cu fluidizarea. După consideraţii teoretice privind principiul operaţiei şi dinamica stratului fluidizat, se menţionează avantajele şi inconvenientele folosirii procedeului şi se trec în revistă diverse tipuri de aparate de fluidizare cu un strat şi cu mai multe straturi etajate.

Capitolul de sinteză cuprinde o analogie între transferul impulsului (ecuaţia Newton), transferul termic (ecuaţia Fourier) şi difuziunea (ecuaţia lui Fick), ajungîndu-se la criteriile de similitudine Re, Nu, Sh, Pr, Sc, Le, Pe, St, Gr şi Ar şi dîndu-se şi o schemă de sistematizare a lor în raport cu fenomenele de transfer.

În anexe, primele cinci tabele — convertirea unităţilor de conductibilitate termică şi pentru coeficientul de transfer termic, constante fizice pentru aerul uscat şi pentru vaporii de apă saturaţi şi pentru apă lichidă la fierbere — sînt de uz general şi sînt bine alese.

Considerăm în schimb că celelalte şase tabele din anexă referindu-se la schimbătoarele de căldură şi la evaporatoare şi-ar fi găsit mai bine locul la capitolele respective XXI şi XXIII, reprezentînd date caracteristice legate de figurile din text.

Cartea rămîne însă un excelent tratat în materie, cu o deosebită claritate a expunerii, fructul unei îndelungi practici de catedră a autorului.

Faptul că cele 543 pagini ale cărţii conţin 302 figuri de aparate şi diagrame permite o mai uşoară asimilare a materialului, iar numeroase exerciţii rezolvate sub formă tabelară uşurează aplicaţiile practice ale formulelor, tabelelor şi diagramelor; 131 de referinţe bibliografice, date după fiecare dintre cele 13 capitole ale cărţii, îngăduie adîncirea capitolelor care interesează mai mult pe cititor.

Dezvoltarea cu precădere a unor capitole oglindeşte preocupările autorului; este de dorit însă ca, în eventualitatea unei viitoare ediţii, ponderea diverselor capitole ale lucrării să ţină seamă şi, ca atare, să reflecte mai fidel gradul nostru de dezvoltare în direcţia respectivă.

Dincolo de rolul ei didactic, cartea împlineşte un gol resimţit şi constituie un îndrumător practic al lucrărilor din domeniul cercetării, proiectării şi producţiei din industria chimică, putînd fi consultată cu folos şi de către lucrătorii din ramurile înrudite.

Perekalin V. V.: **Nitrocompuşi nesaturaţi**, Gozhimizdat, Leningrad, 1961.

Prezenta monografie cuprinde descrierea metodelor de sinteză şi de caracterizare a diferitelor transformări chimice ale nitrocompuşilor nesaturaţi. Se acordă o deosebită atenţie structurii lor chimice şi se analizează posibilitatea folosirii practice atît a nitrocompuşilor nesaturaţi ca atare, cît şi a produşilor ce se pot obţine din aceştia.

Metodele de sinteză a nitrocompuşilor nesaturaţi prezentate au fost în prealabil verificate parţial la Catedra de chimie organică a Institutului pedagogic din Leningrad.

Formulele de structură, temperaturile de topire sau fierbere şi randamentele nitrocompuşilor nesaturaţi sînt prezentate în tabele.

Prima parte a monografiei, intitulată « *Metodele de sinteză a nitrocompuşilor nesaturaţi* », grupează procedeele de obţinere a acestora în două grupe mari:

— formarea legăturilor nesaturate la compuşi care conţin grupe nitro;

— introducerea grupei nitro în compuşii nesaturaţi.

Partea a doua a monografiei, intitulată « *Chimia nitrocompuşilor nesaturaţi* », cuprinde un studiu privind structura acestor compuşi, urmat de studiul transformărilor la care pot fi supuşi nitrocompuşii nesaturaţi. Astfel, o atenţie deosebită se acordă reacţiei de reducere a acestor compuşi, halogenării, hidrohalogenării, oxidării şi hidrolizei acestora, aminării, sintezei dien, polimerizării etc.

Capitolele care compun cele două părţi ale monografiei cuprind o parte introductivă teoretică, după care urmează analiza fiecărui tip de reacţie cu exemplificări ample. Tabelele prezentate uşurează consultarea cărţii şi îmbogăţesc materialul practic expus.

Monografia se adresează chimiştilor organicieni, cercetătorilor din institutele de cercetări, profesorilor şi studenţilor.

N. N. Kubîşev: **Topirea concentratelor plumboase în cuptoarele verticale şi căile perfecţionării ei.** *Ţvetnîie metalli, 1961, nr. 5, pag. 18—24.* În afară de căile clasice, ca automatizarea procesului, folosirea oxigenului şi a aerului preîncălzit — îmbunătăţiri principale — se arată realizările obţinute de către Combinatul de plumb-zinc de la Ustkamenogorsk la topirea plumbului. Astfel s-au topit aglomerate plumboase bine desulfurate cu 43—45% Pb şi s-au obţinut zgure cu 20—23% ZnO, adăugîndu-se cantităţi reduse de fondanţi şi eliminîndu-se adaosul de zgure zincoase şi lucrul cu antecreuzete încălzite electric.

De asemenea se arată necesitatea unui calcul amănunţit al şarjei, respectiv al unor zgure bogate în zinc, astfel încît $ZnO + CaO < 29\%$ şi $ZnO + SiO_2 \simeq 40\%$; $CaO + FeO \simeq 44-45\%$.

S-a atins astfel o productivitate de 65—70 t/m^2.24 h şi un mers regulat al cuptoarelor.

O problemă importantă este şi valorificarea arsenului existent în concentrate, ceea ce are mare influenţă asupra proceselor care au loc la prelucrarea produselor dezarseniate.

M. B. Reifman, A. I. Gribov, V. N. Dmitriev, M. A. Lasikova: **Producerea titanului prin metoda iodurilor.** *Ţvetnîie metalli, 1961, nr. 5, pag. 49—55.* Plecîndu-se de la unele consideraţii teoretice asupra procesului care are loc în reacţia $Ti + 2\ J_2 \gtrless TiJ_4$ şi în special asupra difuziei TiJ_4 la firul încălzit, se arată că de mare importanţă este forma geometrică a reactorului şi a firului. De asemenea, de mare importanţă sînt temperatura şi caracteristicile electrice ale firului, temperatura pereţilor reactorului, presiunea vaporilor şi viteza moleculei de TiJ_4 gazoasă. S-a determinat practic raportul optim dintre titan şi iod în şarjă: 1 : 0,66% din cantităţile stoechiometrice necesare.

Ca material de construcţie s-au obţinut rezultate optime cu un aliaj X 20 — H 80 (80% Ni şi 20% Cr).

S-a lucrat cu un reactor cilindric cu o productivitate de 10—12 kg TiJ_4/24 h sau 24 kg pe ciclu, iar firul de titan, lung de 11 m şi gros de 3—4 mm, este dispus pe izolanţi de steatit. La un vid de n.10^5 mm se introduce iodul în reactorul încălzit

la 200°C și după cîtva timp se trece curentul prin fir.

S-a obținut un depozit de titan cu un diametru de 18—19 mm și o puritate de 99,5—99,8% Ti, care s-a laminat ulterior foarte ușor.

A. D. Garenskih, A. T. Drobcenko, B. N. Panskii, L. N. Șeludiakov: **Sărăcirea prin cementare a zgurelor din halde.** *Vestnik Akademii Nauk Kazahskoi S.S.R. (Habarșîsî), 1961, nr. 5, pag. 27—30.* În diferite zgure — deșeuri din industria metalelor neferoase — sînt conținute cantități importante de metale. Astfel, zgurele uzinelor de cupru mai conțin 0,3—0,6% Cu, pînă la 2% Pb, 3—8% Zn, 0,05—0,2% Ni, 30—35% Fe.

Pe baza lucrărilor teoretice elaborate anterior a fost pus la punct procesul de recuperare a metalelor valoroase din aceste deșeuri prin cementare. Se asigură o extragere avansată a metalelor la un preț de cost avantajos.

A. I. Busev, Cian-Fan: **Determinarea fotometrică a molibdenului pentavalent cu ajutorul 8-oxichinolin-5-sulfoacidului.** *Vestnik Moskovskovo Universiteta, seria himia, 1961, nr. 2, pag. 36—40.* S-a elaborat o nouă metodă fotocolorimetrică de determinare a cantităților mici de molibden (după reducerea molibdenului pentavalent cu clorhidrat de hidrazină) cu ajutorul 8-oxichinolin-5-sulfoacidului. Metoda permite determinarea unor cantități de molibden de 3—20 γ/ml. Cantitățile mari de wolfram și, de asemenea, calciul, bariul, magneziul, nichelul, cadmiul, aluminiul, toriul, manganul bivalent, cromul trivalent, precum și cantitățile mici de cupru, bismut și uraniu nu stînjenesc efectuarea determinării.

Witzmann H.: **Metode de cercetare a structurii substanțelor foarte dispersate și a celor poroase,** Akademie Verlag, Berlin, 1961.

Această lucrare este traducerea în limba germană a cărții cu același titlu, apărută în limba rusă sub îngrijirea acad. M. M. Dubinin, în Editura Academiei de Științe a U.R.S.S. Moscova 1953, completată cu menționarea literaturii la zi, la fiecare capitol. Prin aceasta, lucrarea în limba germană oferă posibilitatea cunoașterii progreselor în acest domeniu în intervalul anilor 1953—1961.

Lucrarea prezintă o deosebită importanță teoretică și practică pentru cunoașterea comportării fizico-chimice a sistemelor foarte dispersate și poroase; se descriu modurile de lucru și rezultatele obținute prin metode diferite de cercetare a structurii, redate de diferiți specialiști și autori sovietici, în zece articole. Astfel, sînt descrise metodele cu razele X*, cu microscopul electronic cu presiune de mercur, metoda adsorbției de vapori, adsorbției din soluții și metoda condensării capilare. S-au determinat limitele aplicării acestor metode și precizia lor prin cercetări cu probe etalonate. Prin compararea rezultatelor diferitelor metode s-au lămurit temeinic problemele cercetate.

Redactarea articolelor în limba rusă s-a făcut de către membrii Comisiei de specialiști, cu sediul la Leningrad, și anume de președintele comisiei — acad. M. M. Dubinin, vicepreședintele ei — A. V. Kisselev, S. P. Jdanov etc.

Ediția germană, completată cu o bogată literatură nouă la fiecare articol, cuprinde 248 pagini, ilustrate cu numeroase diagrame și figuri.

* Metoda proiecției unghiului mic și metoda normală.

A. A. Grünberg: **Starea actuală și perspectivele de dezvoltare a chimiei coordinative.** *Uspehi himii, vol. 30, 1961, nr. 6, pag. 755—763.* Autorul prezintă unele aspecte ale dezvoltării chimiei coordinative (chimia combinațiilor complexe) sub aspectul aplicațiilor sale practice (în analiza chimică, în tehnologia extracției lantonidelor și actinidelor, a metalelor platinice, în sinteza organică, în cristalochimie, biochimie, radiochimie etc.).

În continuare se examinează aspectul creșterii importanței parametrilor cantitativi în chimia coordinativă (determinarea experimentală și calculul constantelor de instabilitate a unor complecși metalici în soluții apoase, termodinamica formării complecșilor, cinetica și mecanismul reacțiilor de complexare), precum și problema influenței reciproce a grupelor coordinate.

În încheiere se prezintă unele direcții de dezvoltare a chimiei coordinative clasice, privind stereochimia combinațiilor complexe, proprietățile acido-bazice și oxido-reducătoare, sinteza și studiul proprietăților carbonililor, nitrozililor, hidrurilor și combinațiilor elementoorganice complexe, care prezintă o deosebită importanță teoretică și practică.

E. I. Andreeva: **Agenți de tratare a semințelor.** *Zașcita rastenii ob vreditelei i boleznei, 1961, nr. 6, pag. 34—35.* La Institutul de îngrășăminte și insectofungicide din Moscova (NIUIF) s-a elaborat o serie de noi preparate fără mercur pentru tratarea semințelor, dintre care se pot cita următoarele: hexaclorbenzenul, tributol-4, tiarsinul, fenolul, dinitrofluorbrombenzenul. Aceste preparate au o eficacitate similară și uneori superioară produselor cu mercur clasice, de tipul mercuranului și grevozanului. Ele se pot aplica și în amestec cu diferite insecticide (eldrin, dieldrin, heptaclor, γ-HCH).

Preparatele prezintă o toxicitate redusă pentru oameni și animale cu sînge cald.

În cursul anului 1961, preparatele noi au fost studiate și caracterizate în institutele de cercetări specializate, sub aspectul dozelor de aplicare, al toxicității și al posibilităților de aplicare pentru tratarea semințelor de grîu, orz, ovăz, porumb și in.

S. Ia. Șnaiderman, I. E. Kalinicenko: **Extracția complecșilor fenolici ai titanului.** *Ukrainskii himiceskii jurnal, vol. 27, 1961, nr. 3, pag. 402—407.* S-au studiat condițiile de extracție a combinațiilor colorate ale titanului, fierului, vanadiului, molibdenului, uraniului, ceriului și aurului cu pirocatehină, pirogalol, acid galic și cromotropic cu ajutorul solvenților organici. Dintre solvenții încercați, rezultatele cele mai bune le-a dat *n*-butanolul. Gradul de extracție a compușilor fenolici ai titanului depinde de *p*H-ul soluției și de concentrația fenolului în faza apoasă. În absența oxidanților se poate efectua determinarea fotometrică a titanului după extracția complexului pirogalolic cu *n*-butanol, măsurînd absorbția luminii în extract.

A. F. Krutikov: **Fosfatarea neagră.** *Ukrainskii himiceskii jurnal, vol. 27, 1961, nr. 3, pag. 414—417.* Se prezintă un nou procedeu de protecție anticorosivă a pieselor metalice, care constă în fosfatarea succesivă în două soluții cu compoziție diferită, combinată cu tratarea în soluții de săpun-sodă. Acest procedeu duce la formarea unei pelicule negre, subțiri, compacte și rezistente, cu structură microcristalină, care posedă proprietăți protectoare și de antifricțiune superioare.

Pasivarea fosfatizantă se poate aplica și pentru tratamentul suplimentar al pieselor oxidate, cadmiate sau zincate, cît și ca procedeu independent de protejare a suprafețelor pieselor metalice.

G. N. Babkin: **Electroliza sărurilor de mangan cu catod de mercur.** *Himia i himiceskaia tehnologhia, Izvestia VUZ, vol. 4, 1961, nr. 2, pag. 253—257.* Lucrarea este consacrată studiului separării electrolitice a manganului pe catod de mercur. Se prezintă caracteristicile celulei de electroliză și modul de lucru. S-a studiat influența *p*H-ului, a concentrației manganului în soluție și în amalgam, a temperaturii și a unor adaosuri asupra potențialului de separare a manganului pe catodul de mercur.

S-a arătat că practic unicul proces de electrod (la o densitate de curent de 40 mA/cm²) la depunerea manganului pe catodul de mercur din soluții neutre și slab acide (*p*H = 3,6) este reducerea Mn^{2+} la Mn.

R. Kolinski: **Acetilenele ciclice și reacțiile lor.** *Uspehi himii, vol. 30, 1961, nr. 6, pag. 701—740.* În ultimul timp, stereochimia combinațiilor ciclice se dezvoltă rapid. Un interes deosebit prezintă studiul sistemelor ciclice cu tensiune în ciclu. Articolul este consacrat examinării metodelor de sinteză, proprietăților și structurii sterice a acetilenelor ciclice. Dintre combinațiile de acest tip se prezintă ciclurile polimetilenice și combinațiile aromatice cu legătură acetilenică, acetilenele ciclice cu mai multe legături multiple și combinațiile heterociclice cu legătură acetilenică.

V. V. Salnikov: **Hidroclorurarea stirenului,** *Izvestia VUZ, Himia i himiceskaia tehnologhia, vol. IV, 1961, nr. 4, pag. 621—625.* Se prezintă o metodă de hidroclorurare a stirenului în fracțiunea separată din benzenul cocsochimic brut. Reacția de adiție a acidului clorhidric gazos la stiren are loc în condiții optime la —6 pînă la —10°C, cu formare de α-cloretilbenzen și cu un randament practic cantitativ de transformare a stirenului.

Condițiile de lucru sînt următoarele: concentrarea stirenului în fracțiunea stirenică cu p.f. 135—155°C și cu un conținut de 25—35% stiren; hidroclorurarea de la —7 pînă la —10°C la o presiune de 0,1 at și dispersarea HCl printr-o placă poroasă; separarea cloretilbenzenului din produșii reacției prin rectificare în vid.

V. F. Borodkin: **Clorurarea ftalocianinei de cupru în strat pseudofluidizat,** *Izvestia VUZ, Himia i himiceskaia tehnologhia, vol. IV, 1961, nr. 4, pag. 665—667.* S-au studiat condițiile de clorurare a ftalocianinei de cupru cu clor gazos, în strat pseudofluidizat. Formarea clorftalocianinei de cupru are loc la temperaturi de 350—380°C. Produsul clorurat conține 47—48,6% clor. Randamentul reacției este de 50—80%. La temperaturi mai scăzute de clorurare se obține un produs de adiție a clorului la ftalocianina de cupru, care — prin încălzire cu apă sau alcalii diluate — se descompune, regenerînd ftalocianina de cupru.

Produsele clorurate obținute în condițiile de mai sus pot fi utilizate ca pigmenți de culoare albastră-verzuie și verde-albăstruie.

O. Ia. Fedotova, I. P. Losev, N. I. Skripcenko, V. N. Filicikina: **Sinteza și studiul poliureelor *N, N′*-substituite.** *Himia i himiceskaia tehnologhia, Vestnik VUZ, vol.* **4,** *1961, nr. 2, pag. 271—274.* Lucrarea a urmărit studiul reacției diaminelor aromatice primare și secundare cu diizocianații alifatici și aromatici, al proprietăților poliureelor obținute, precum și al posibilității utilizării lor în industria materialelor plastice și a elastomerilor.

Se descriu condițiile de obținere a poliureelor din 4,4′-diamino-3,3′-dimetildifenilmetan, din derivații săi *N, N′*-dietil- și dipropil substituiți și hexametilendiizocianat.

Poliureele obținute posedă indici fizico-mecanici și dielectrici superiori, putînd fi utilizate ca material de turnare electroizolant.

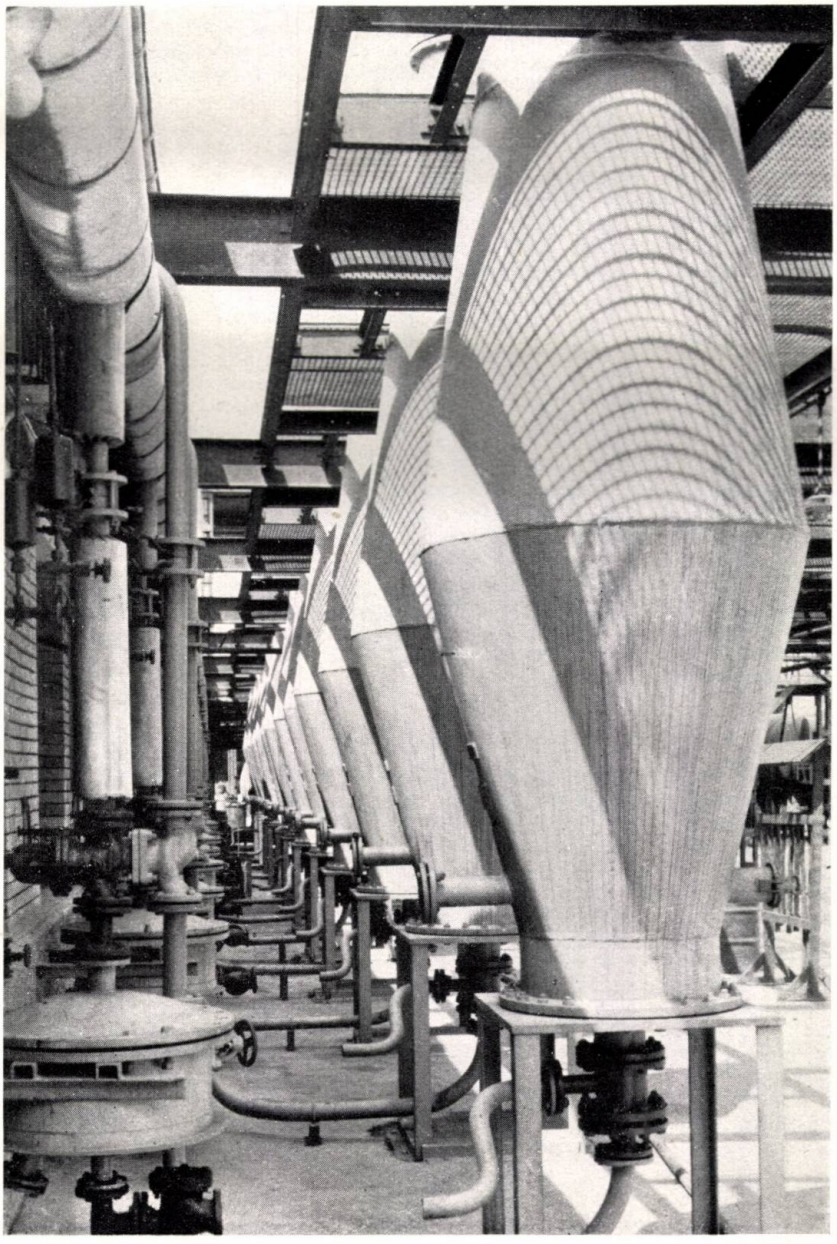
P. N. Palei, A. A. Nemodruk, A. V. Davîdov: **Determinarea rapidă a uraniului cu reactivul arsen-azo III prin extracție și fotometrare.** *Radiohimia 1961, nr. 2, pag. 181—186.* A fost elaborată o metodă rapidă de dozare a uraniului în minereuri, minerale și soluții cu compoziție complexă. Uraniul se extrage întîi cu o soluție de 20% de tributilfosfat în tetraclorură de carbon, în prezență de azotat de amoniu și complexon III pentru fixarea elementelor dăunătoare în faza apoasă. Apoi se face o nouă extragere a uraniului cu o soluție de arsen-azo III și se fotometrează extractul. Metoda permite determinarea uraniului la un conținut al acestuia în soluții de 0,002 γ/ml și mai mult.

I. L. Orestov, L. D. Vasilcenko, L. A. Dudnicenko: **Determinarea volumetrică a zincului în prezența 2,6-diclorfenolindofenolului.** *Himia i himiceskaia tehnologhia, Vestnik VUZ, vol.* **4,** *1961, nr. 2, pag. 319—320.* S-a propus o nouă metodă de determinare a zincului în soluții, prin titrare cu soluții de ferocianură de potasiu, la *p*H ~ 4,5, în prezența indicatorului 2,6-diclorfenolindofenol. La sfîrșitul titrării are loc decolorarea netă a indicatorului. Ionii de fier, cupru și oxidanții împiedică dozarea. Metoda este simplă, rapidă și accesibilă oricărui laborator uzinal, dînd rezultate corecte și reproductibile (eroarea relativă medie este de ± 1,26%).

M. N. Zvereva, N. I. Vinogradova: **Separarea zincului, cuprului, cadmiului, plumbului, bismutului și argintului prin schimb anionic.** *Vestnik Leningradskovo Universiteta, seria fiziki i himii, vol.* **2,** *1961, nr. 10, pag. 142—144.* Se prezintă o metodă pentru separarea cantitativă a cuprului, zincului, cadmiului, plumbului, bismutului și argintului cu ajutorul anionitului EDE-10 P. Separarea se realizează prin extracția selectivă succesivă din anionit a cuprului, zincului și cadmiului cu soluții 2 *M*, respectiv 0,65 *M* și 0,25 *M* de HCl, a plumbului cu apă fierbinte, a bismutului cu o soluție 5 *M* de H_2SO_4 și a argintului cu o soluție 3 *M* de NH_3.

□ □ □

Combinatul chimic Borzești — stația de acid clorhidric.



Lopatin G. S., Plaksin I. N.: **Extracţia aurului, argintului şi paladiului cu alcool izoamilic,** *Izvestia vîşşih ucebnîh zavedenii, Ţvetnaia Metallurghia, 1961, nr. 4, pag.87—90.* Studiul echilibrului de extracţie al aurului, al platinei şi al paladiului a arătat că aurul se extrage cu alcool izoamilic cu un coeficient de repartiţie ridicat, iar diferenţele dintre coeficienţii de repartiţie ai aurului, platinei şi paladiului permit separarea aurului din soluţiile care conţin cei trei componenţi în amestec. Extracţia cu alcool izoamilic permite, de asemenea, separarea aurului de o serie de alte metale. Procedeul este avantajos din punct de vedere economic; alcoolul izoamilic poate fi înlocuit cu succes cu alcool din fracţiunile C_7-C_9.

Golovina A. P., Alimarin I. P., Teniakova L. A.: **Determinarea fluorometrică a zirconiului în prezenţa titanului cu cuercitină,** *Vestnik Moskovskovo Universiteta, 1961, nr. 3, pag. 60—62.* A fost elaborată o metodă fluorometrică pentru determinarea zirconiului cu cuercitină în prezenţa titanului şi a fierului. Aceste elemente se separă în prealabil cromatografic pe hîrtie cu un amestec de solvenţi (alcool etilic: acid clorhidric = 4 : 1) timp de opt ore. După developarea cromatogramelor, se determină zirconiul cu o soluţie alcoolică de cuercitină 0,01%, comparîndu-se intensitatea fluorescenţei petei de zirconiu în lumină ultravioletă cu o pată-etalon.

Eremin E. M.: **Relativ la cinetica reacţiilor în descărcări electrice,** *Vestnik Moskovskovo Universiteta, 1961, nr. 3, pag. 13—20.* Se studiază cinetica reacţiilor în descărcări electrice. Studiul cuprinde date asupra determinării gazului metan la presiune scăzută; se dau bazele teoretice, schema tehnologică şi electrică. În continuare se studiază sinteza oxidului de azot şi cinetica sintezei ozonului. Consideraţiile teoretice asupra cineticii reacţiilor indicate sînt completate cu numeroase date experimentale.

Elovici S. Iu., Sarianov O. G.: **Purificarea cromatografică a benzenului de tiofen,** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 9, pag. 2067—2073.* Se prezintă o metodă cromatografică de purificare a benzenului de cantităţi mici de tiofen prin trecerea lui peste adsorbanţi-suporţi de tipul Al_2O_3, MnO_2, silicagelului, cationiţilor KU-2 şi SB-4 şi sulfocărbunelui, pe care sînt adsorbiţi ionii de mercur.

Procesul de purificare constă în trei faze: 1) adsorbţia ionilor de mercur pe sorbant; 2) trecerea benzenului impur peste sorbant şi chemosorbţia tiofenului; 3) desorbţia tiofenului de pe sorbant şi regenerarea sorbantului.

Maliutina T. M., Dobkina B. M.: **Determinarea titanului în concentratele ilmenitice prin metoda spectrofotometrică diferenţială,** *Zavodskaia Laboratoria, 1961, nr. 6, pag. 650.* A fost elaborată o metodă spectrofotometrică diferenţială pentru determinarea titanului din concentratele ilmenitice. Pentru a marca fierul prezent în cantităţi mari se adaugă acid fosforic în exces. Eroarea metodei este de circa 0,5%.

Leonov S. B., Mabrov M. F.: **Despre diminuarea influenţei dăunătoare a antimoniului în procesul cianurării minereurilor de aur,** *Izvestia vîşşih ucebnîh zavedenii, Ţvetnaia Metallurghia, 1961, nr. 4, pag. 91—96.* S-a stabilit că prezenţa antimoniului în minereuri duce la o scădere bruscă a gradului de dizolvare a aurului la cianurare. O influenţă pozitivă asupra procesului de cianurare o are hidroxidul de fier, format în urma dizolvării fierului, deoarece adsoarbe compuşii antimoniului, favorizînd dizolvarea aurului. Cianurarea minereurilor de aur cu antimoniu este favorizată prin adăugarea de cloruri alcaline în pulpă.

Smorodina T. P., Setkina O. N.: **Determinarea spectrală a seleniului în telur,** *Izvestia VUZ, Himia i himiceskaia tehnologhia, vol. IV, 1961, nr. 4, pag. 565—568.* Autorii au pus la punct o metodă spectrală de determinare a seleniului în diferite produse cu telur (soluţii, pulberi şi aliaje). Seleniul este excitat într-o descărcare cu scîntei în regim special: intensitatea de curent în circuitul primar: 2,5—5 A, autoinducţie nulă, capacitate 0,02 μf. În aceste condiţii, spectrul seleniului este identic cu cel obţinut în descărcarea electrică sub vid. Liniile cele mai sensibile sînt: 5 227, 5 175, 5 096, 5 068, 2 837 şi 2 685 Å. Sensibilitatea metodei este de 0,001%. Eroarea relativă a unei determinări este de 20%. Metoda poate fi aplicată pentru dozarea calitativă şi semicantitativă a seleniului în telur.

Turkeltaub N. M., Iuhoviţki A. A., Perşueva N. V.: **Studiul sitelor moleculare cu ajutorul cromatografiei gazoase,** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 9, pag. 1946—1953.* Articolul descrie o metodă cromatografică pentru studiul sitelor moleculare şi al caracteristicilor comparative ale proprietăţilor de adsorbţie ale probelor indigene şi străine.

Se enumeră cele patru cazuri principale de utilizare a sitelor moleculare în cromatografia gazoasă (separarea gazelor cu puncte de fierbere scăzute la temperatura camerei, îmbogăţirea gazelor prin cromatografie sau metoda termodinamică, separarea combinaţiilor saturate şi nesaturate, separarea combinaţiilor normale de izomerii lor) şi se arată că utilizarea modificatorilor permite lărgirea domeniilor de aplicare a sitelor moleculare în cromatografie.

Se propune o metodă de calcul al căldurii de adsorbţie şi al energiei de activare a difuziunii interne.

Kerdivarenko M. A.: **Măsurarea suprafeţei specifice a sistemelor disperse neporoase,** *Zavodskaia Laboratoria, 1961, nr. 8, pag. 1000—1002.* A fost elaborată o metodă de măsurare a suprafeţei specifice a cristalelor de formă neregulată, după mărimea suprafeţei peliculei de ulei care le udă. Metoda poate fi aplicată particulelor neporoase de orice formă, cu dimensiunile variind între fracţiuni de milimetru şi cîţiva milimetri. Metoda implică existenţa unui sistem dispers etalon, cu suprafaţa specifică cunoscută. Valorile obţinute coincid cu cele rezultate din determinarea vitezei de solubilizare.

Taraian V. M., Avakian T. T.: **Despre determinarea colorimetrică a seleniului şi a telurului în minereurile de sulfuri,** *Zavodskaia Laboratoria 1961, nr. 8, pag. 967—970.* Determinarea colorimetrică rapidă a seleniului şi a telurului din sulfuri se bazează pe reducerea catalitică a acidului selenios, folosind drept catalizator monoclorura de iod. Reducerea acidului selenios cu hidrazina, în prezenţa catalizatorului menţionat, se efectuează în 1/2—1 oră. Prezenţa telurului şi a cuprului nu influenţează rezultatele. Metoda poate fi aplicată pentru minereuri cu un conţinut de 0,002—0,048% Se.

Alekseeva A. V., Golbert K. A.: **Determinarea microimpurităţilor în etilena pură utilizată la obţinerea polietilenei,** *Zavodskaia Laboratoria, 1961, nr. 8, pag. 972—975.* Conţinutul impurităţilor în etilena necesară pentru obţinerea polietilenei este limitat la ordinul sutimilor şi al miimilor de procente. Puritatea etilenei s-a controlat prin metoda cromatografiei gazoase, folosind drept sorbant — în prima coloană — oxidul de aluminiu activ impregnat cu soluţie de hidroxid de sodiu şi, în a doua coloană, diatomita impregnată cu dibutilftalat. Durata analizei este de circa 25 min, iar eroarea relativă a metodei este de 10—15%.

Machacek Z., Mejzlik J., Pak J.: **Polimerizarea anionică a formaldehidei,** *Visokomolekuliarnie soedinenia, 1961, nr. 9, pag. 142I—1426.* Formaldehida se caracterizează, după cum se ştie, printr-o reactivitate foarte mare. Studiind una dintre reacţiile caracteristice ale acestei aldehide, şi anume cea de polimerizare, autorii au utilizat drept catalizator de polimerizare dibutilamina, în concentraţii între 10^{-6} pînă la 10^{-5} moli/l.

Studii și cercetări de chimie

nr. 1/1961

Numărul 1/1961 al revistei « Studii și cercetări de chimie» publică o serie de comunicări interesante în diverse domenii ale științelor chimice.

D. Cismaru și M. Vass analizează cinetica reducerii PbO cu hidrogen, la temperaturi cuprinse între 375 și 475°C. Reducerea s-a făcut și în prezență de Cr_2O_3 ca accelerator de reacție.

Folosindu-se de distanțele interionice și de coeficienții de dilatare și compresibilitate a sărurilor simple în stare solidă, acad. I. G. Murgulescu și S. Sternberg calculează căldura de amestecare a acestora. Autorii consideră căldura de amestecare drept o consecință directă a ionilor, fiind pozitivă sau nulă în funcție de ordonarea locală a ionilor.

În comunicarea « *Despre viscozitatea criolitului*», acad. I. G. Murgulescu și S. Zinca determină viscozitatea criolitului prin metoda pendulei de torsiune. Autorii verifică ecuația lui Arhenius pentru variația viscozității criolitului.

E. Angelescu și F. Cornea comunică concluziile referitoare la folosirea sistemului oxido-reducător tiouree + albastru de metilen la studiul structurii tioureei în soluții.

E. Angelescu și O. Hörner semnează nota II din ciclul « *Studiul fenomenului de histerezis al turbidității în procesul de gelificare și revenire în sol la stearatul de sodiu* 0,1 M».

Pe baza studiului grupărilor analitice funcționale pentru Pd (II), Gr. Popa și colaboratorii propun colorantul azoic cromatrop 2 R drept reactiv pentru determinarea colorimetrică a acestui element în domeniul de concentrație cuprins între 0,61 și 12,29 μg Pd/ml. Metoda propusă este ultrasensibilă.

C. Creangă semnează comunicarea « *Contribuții la clasificarea chimică a țițeiurilor — clasificarea carpatică*».

În legătură cu influența izomeriei chimice care apare în procesele asociate efectului Szilard-Chalmers în cristale, T. Costea și I. Dema ajung la concluzia că izomeria chimică are un rol important în procesul de recombinare a fragmentelor de recul, concomitent iradierii.

D. Isăcescu și S. Păucescu dovedesc că în procesul de formare a rășinilor furfurol-fenolice are loc o reacție Canizzaro și că în timpul acestei reacții se formează unii compuși intermediari cu acțiune autocatalitică, iar prin produșii la care dau naștere ocupă o poziție cheie, atît în mecanismele de declanșare și producere a reacției Canizzaro, cît și în formarea rășinilor furfurol-fenolice.

P. Spacu și G. Popea comunică o nouă metodă pentru determinarea spectrofotometrică a uraniului la $pH = 6-8{,}6$ cu soluție alcoolică 1% de fenildioximă.

Aplicînd metoda generală de sinteză a combinațiilor complexe de cobalt, care folosește ca agent oxidant cloritul de sodiu P. Spacu și colaboratorii săi comunică rezultatele obținute în sintetizarea unei serii de combinații conținînd dimetilglicoximă. Tot în domeniul sintezei, în chimia combinațiilor complexe, P. Spacu și colaboratorii săi publică notele III și IV — «*Combinațiile complexe ale cobaltului* (VI) *cu paludrina*». De asemenea, P. Spacu și colaboratorii săi comunică rezultatele cu privire la combinațiile complexe pe care le formează paludrina cu nichelul.

Reține atenția studiul original al lui P. Spacu și M. Brezeanu asupra tiosulfaților complecși de plumb.

S. Ceriu și M. A. Dumitriu publică rezultatele sintezelor unor săruri rodanice de 2,4'-diaminobenzen-4-tioeteri și le compară cu acțiunea rodanaților cunoscuți.

A. T. Balaban, G. Mateescu și acad. C. D. Nenițescu prezintă nota VI, « *Acetilarea benzil-cetonelor*», din cadrul ciclului « *Săruri de piriliu prin bisacetilarea olefinelor*».

Numărul 1/1961 al revistei « Studii și cercetări de chimie» se încheie cu articolul semnat de G. Malinovsky, « *Științele chimice în R. P. Polonă*», care prezintă dezvoltarea științei și tehnologiei chimice în țara prietenă.

În luna septembrie 1961 a avut loc la Combinatul de îngrășăminte azotoase din Roznov un simpozion cu tema: « *Perfecționări în construcția utilajelor și automatizarea instalațiilor din industria azotului și a îngrășămintelor cu azot*».

Au prezentat referate și au participat la discuții specialiști de la Combinatul de îngrășăminte azotoase, IPROCHIM, uzinele «23 August»-București, Combinatul chimic-Făgăraș, Combinatul chimic din O. Victoria etc. Simpozionul s-a bucurat de sprijinul Comitetului orășenesc de partid-Piatra Neamț, al organelor locale sindicale și de U.T.M.

Simpozionul a fost deschis de tov. ing. M. Renert, președintele comisiei de utilaj chimic din cadrul Secției de chimie ASIT.

Din partea conducerii M.I.P.C. a vorbit tov. ing. A. Constantinescu.

În cuvîntul său tov. ing. A. Constantinescu a arătat importanța deosebită a dezvoltării industriei de îngrășăminte pe bază de azot pentru țara noastră și sarcinile pe care Congresul al III-lea al P.M.R. și Plenara C. C. al P.M.R. din 30 iunie — 1 iulie 1961 le-au trasat acestei noi ramuri a industriei chimice, de a cărei dezvoltare depinde nemijlocit sporirea producției în agricultură.

Realizarea noilor unități de îngrășăminte cu azot cere un volum important de utilaje, de un înalt nivel tehnic, pe care industria constructoare de mașini din țara noastră trebuie să-l poată realiza în anii următori.

Primul referat, « *Combinatul de îngrășăminte azotoase Roznov, o mare unitate modernă a industriei azotului în R.P.R.*», a fost prezentat de ing. I. Hudea, directorul Combinatului de îngrășăminte azotoase din Roznov.

În cuprinsul referatului s-au analizat elementele de tehnică nouă în tehnologia amoniacului, acidului azotic și azotatului de amoniu, introduse de Inst. GHIAP-Moscova în proiectul Combinatului Roznov. Astfel, în tehnologia amoniacului s-a adoptat schema conversiei catalitice a metanului cu oxigen de 95% puritate, în prezența vaporilor de apă, la presiune obișnuită, precum și purificarea gazului de sinteză de CO prin spălare cu azot lichid. Această schemă reduce consumul de gaz metan și de catalizator pe tona de amoniac, permite folosirea unui reactor de construcție simplă din oțel obișnuit, mărește productivitatea mașinilor și a utilajelor prin faptul că prelucrează un volum de gaze cu 25% mai mic etc.

În fabricația acidului azotic diluat s-a adoptat schema absorbției gazelor nitroase la presiune de 3,5 at în coloane cu talere-site în regim spumant, ceea ce conduce la reducerea simțitoare a cantităților de oțel antiacid, respectiv la o reducere corespunzătoare a investiției și a prețului de cost.

Se arată, de asemenea, o serie de îmbunătățiri aduse în schemele de fabricație ale azotatului de amoniu și ureei, care conduc în final la importante reduceri ale prețului de cost.

În referatul prezentat de ing. Gh. Chivu de la IPROCHIM, intitulat: « *Progrese și tendințe moderne în fabricarea amoniacului*», s-a făcut o analiză comparativă a procedeelor folosite în diferitele faze de fabricație a amoniacului în tehnica mondială, insi tîndu-se asupra progreselor realizate în ultimii ani atît în tehnologie cît și în construcția de utilaje. Se arată condițiile concrete în care apare oportună alegerea unei anumite scheme tehnologice. După descrierea diverselor procedee de conversie a metanului — conversia catalitică a metanului cu vapori de apă în două trepte, conversia metanului cu oxigen, cu și fără prezența catalizatorului, sub presiune sau la presiunea atmosferică, oxidarea parțială a metanului etc. — au fost analizate schemele de purificare a gazului brut de sinteză de CO_2 — apă sub presiune cu soluție de monoetanolamină, cu soluție de carbonat de potasiu fierbinte, cu sau fără adaos de anhidridă arsenioasă, apă amoniacală și metanol la presiune joasă. Se arată avantajele folosirii procedeelor cu chimicale la instalațiile în care se urmărește obținerea unui CO_2 cu un grad mare de puritate, necesar — de pildă — la fabricarea ureei.

Purificarea gazului de oxid de carbon, realizată în trecut cu soluții cuproamoniacale la presiune înaltă, a fost înlocuită în ultimii ani în noile uzine prin spălarea cu azot lichid la presiuni scăzute (12–30 at); acest procedeu, prezentînd o serie de avantaje, impune însă conversia metanului prin oxidare parțială.

În compresiunea amoniacului se tinde în prezent spre înlocuirea compresoarelor orizontale de turație joasă cu compresoare verticale sau compresoare cu pistoane în opoziție, avînd o turație mai ridicată și deci un gabarit mai redus.

În sinteza amoniacului s-au impus recent coloanele de dimensiuni mari (1 300 mm diametru, 20 m înălțime) cu catalizatorul așezat în straturi și cu recuperarea căldurii de reacție, obținîndu-se 0,975 t abur/tona de amoniac.

Circulația gazului în circuitul sintezei — realizată de regulă cu compresoare cu piston — a început în ultimii ani să fie realizată cu turbocompresoare cu mai multe trepte (turbocirculatoare) care au dimensiuni mai mici și care pot fi montate în aer liber evitînd impurificarea gazului cu ulei. Pentru procedeele care folosesc presiuni peste 400 at au fost introduse, în ultima vreme, în unele instalații, ejectoarele, utilaje statice de dimensiuni mici, ieftine etc. În concluzie referentul recomandă ca pentru viitoarele linii de amoniac să se ia în considerație și *procedeul de conversie a metanului sub presiune.*

Coreferatul prezentat de ing. V. Cernat de la uzinele « 23 August »-București a făcut o analiză a principalelor agregate cuprinse în linia de amoniac.

S-a acordat o atenție deosebită compresoarelor de gaze *de sinteză*, recomandîndu-se adaptarea compresoarelor cu cilindri în opoziție.

Pentru acționarea compresoarelor va fi necesar ca industria electrotehnică să realizeze motoare sincrone cu puteri pînă la 4 000 kW, de turații variind între 300 și 600 rot/min, spre a se evita folosirea reductoarelor de turație.

Trecînd la problema coloanelor de sinteză, referatul analizează tipurile constructoare actualmente în uz în tehnica mondială, reliefînd particularitățile execuției lor.

Pentru fabricarea armăturilor de înaltă presiune, domeniu în care s-au și obținut o serie de rezultate pozitive, se propune profilarea uneia dintre întreprinderile metalurgice din țară.

În concluzie se consideră că asimilarea utilajelor pentru liniile de fabricație a amoniacului este pe deplin posibilă și se propune ca, atît fabricația acestor utilaje, cît și montajul și proiectarea să treacă în sarcina uzinei coordonatoare care, în colaborare cu alte uzine și instituții din țară, va fi în măsură să proiecteze, să execute, să monteze și să pună în funcțiune linii complexe de fabricare a amoniacului.

Ing. O. Faina de la Combinatul chimic-Făgăraș a prezentat referatul: « *Comportarea în exploatare în industria amoniacului a mașinilor cu piston, fabricate în R.P.R.* ».

Referatul a analizat o serie de defecțiuni constatate la punerea în funcțiune și la exploatarea compresoarelor de înaltă presiune, care au fost pe rînd remediate, astfel încît actualmente exploatarea acestui tip de compresor este satisfăcătoare. Pentru a se elimina o lipsă esențială referentul a propus înlocuirea motorului asincron și a reductorului de viteză cu un motor sincron de 125 rot/min.

O altă mașină, realizată în țară, este pompa triplex de 330 at, care a prezentat mari dificultăți în exploatare din cauza sistemelor de etanșare defectuoase. Mai reușit este compresorul de recirculație din circuitul gazului de sinteză, care a dat mai puține dificultăți în exploatare.

În concluzie referentul a arătat că aceste mașini au permis să se pună în funcțiune importante capacități de amoniac și în același timp să se cîștige o experiență prețioasă în fabricarea utilajelor pentru liniile de amoniac.

În referatul intitulat: « *Observații și concluzii asupra montajului și punerii în funcțiune a compresoarelor verticale de înaltă presiune* » tov. ing. I. Petre de la Combinatul din O. Victoria a relatat o serie de dificultăți apărute cu ocazia punerii în funcțiune a acestor utilaje din import, datorită atît unor vicii constructive, cît și unor greșeli de montaj.

Ing. V. Iovu de la Combinatul chimic-Făgăraș a prezentat referatul: « *Comportarea în exploatare a armăturilor din industria azotului, fabricate în R.P.R.* ». După o scurtă descriere a diverselor armături și a modului lor de comportare, referentul indică o serie de modificări constructive făcute în exploatare, care au dat rezultate bune, astfel încît recomandă folosirea acestor armături modificate pe scară largă în industria azotului.

« *Tendințe actuale și probleme de utilaj în tehnologia acidului azotic diluat și a azotatului de amoniu* », referat prezentat de ing. M. Boerescu de la IPROCHIM, a arătat că în tehnologia acidului azotic diluat se cunosc în prezent trei scheme, și anume: oxidarea amoniacului și absorbția oxizilor de azot la presiunea atmosferică, la presiuni variind între 2—8 at și procedeul mixt în care numai absorbția are loc la presiune. Referatul compară tehnic și economic cele trei procedee, inclusiv caracteristicile utilajelor principale folosite, relevînd progresele realizate în ultimii ani în construcția acestora.

În ceea ce privește tehnologia azotatului de amoniu, se analizează diversele procedee ale celor trei faze de fabricație: neutralizarea acidului azotic cu amoniac, evaporarea și concentrarea soluțiilor, granularea.

Se examinează utilajele principale folosite și perfecționările apărute în ultima vreme, în special în construcția neutralizatoarelor și a sistemelor de granulare. Asimilarea în fabricație a utilajelor pentru fabricile de acid azotic diluat și azotat de amoniu impune folosirea aproape în exclusivitate a oțelului anticorosiv înalt aliat.

Ing. E. Müller de la Combinatul chimic-Făgăraș a expus în referatul său modul în care au fost proiectate în țară și executate recipientele de presiune din instalațiile noi de amoniac — acid azotic — azotat de amoniu de la Combinatul chimic-Făgăraș. S-au arătat unele deficiențe care au apărut în exploatare, în special la recipientele de joasă presiune.

În concluzie, referatul a exprimat rezultatele bune obținute în fabricația recipientelor și propune profilarea uzinei « Wilhelm Pieck » pentru fabricarea recipientelor de înaltă presiune.

În referatul: « *Tendințe actuale și probleme de utilaj în tehnologia ureei* » ing. A. Mănciulescu de la IPROCHIM a expus bazele teoretice și procedeele folosite în prezent în tehnica mondială pentru fabricarea ureei, făcînd totodată o descriere a instalației în curs de montaj la CIAR — Roznov. În continuare, referatul a analizat reactorul în două trepte pentru sinteza ureei, indicînd factorii care determină dimensionarea lor, precum și diversele tipuri de reactoare.

Ing. C. Mihăescu de la uzinele « 23 August » — București a analizat în coreferatul său « *Problemele de construcția utilajului din tehnologia ureei* », ajungînd la concluzia că, pentru asimilarea fabricației acestor utilaje, este necesară în primul rînd laminarea tablelor din oțeluri anticorosive din grupa 18/8 și punerea în fabricație a pompelor centrifuge din oțeluri anticorosive, precum și realizarea unor corpuri de înaltă presiune.

În referatul: « *Probleme actuale de automatizare în industria azotului* », ing. Gh. Ianculescu de la IPROCHIM a prezentat principalii parametri automatizați în diferitele tehnologii ale industriei azotului din țara noastră, precum și avantajele tehnico-economice ale acestei automatizări.

În continuare, referatul a indicat schemele de automatizare complexă ale tuturor fazelor de fabricație prin introducerea mașinilor de conducere automată a proceselor tehnologice, pe care autorul le consideră actuale într-un viitor apropiat.

În coreferatul său, ing. V. Crăciunoiu arată perspectivele și etapele de dezvoltare ale automatizării industriei de azot.

În cadrul discuțiilor asupra referatelor, la care au participat, în afara referenților menționați, ingineri și tehnicieni de la CIAR, precum și alți specialiști, s-au clarificat o serie de probleme privind condițiile concrete în care vor trebui desfășurate lucrările de asimilare a utilajelor pentru noile fabrici de îngrășăminte azotoase.

Concluziile simpozionului, prezentate de conf. M. Renert, au subliniat următoarele aspecte:

— Cu excepția corpurilor de înaltă presiune de dimensiuni mari și a compresoarelor de debite și presiuni ridicate, există posibilitatea ca restul utilajelor pentru liniile de îngrășăminte azotoase să fie realizate cu mijloace existente și pe baza experienței cîștigate de industria constructoare de mașini în ultimii ani.

— Utilajele de tipul corpurilor de înaltă presiune și al compresoarelor de debite și presiuni ridicate vor fi necesare în orice caz, indiferent de tehnologia care va fi adoptată. În consecință se poate trece la rezolvarea problemelor legate de proiectarea și fabricarea lor.

Lucrările necesare definitivării tipurilor de utilaje care urmează a fi realizate trebuie accelerate, astfel încît să se realizeze concordanța necesară între pregătirea fabricației și sarcinile de dezvoltare a industriei de îngrășăminte azotoase.

— Pentru corpurile de înaltă presiune, atenția proiectanților și constructorilor trebuie să fie orientată spre corpuri înfășurate din foi de tablă și din bandă profilată.

— Pentru execuția compresoarelor, urmează a se da preferință compresoarelor cu cilindri în opoziție. Concomitent cu asimilarea compresoarelor propriu-zise vor trebui realizate și motoarele sincrone de puteri pînă la 4 000—5 000 kW și turații între 300 și 600 rot/min.

— Punerea la punct a fabricației armăturilor, în special de înaltă presiune, precum și extinderea sortimentului și realizarea în serie de armături telecomandate vor trebui să constituie o preocupare imediată a industriei noastre constructoare de mașini.

REVISTA DE CHIMIE are drept scop sprijinirea inginerilor și tehnicienilor din industria chimică în ridicarea nivelului pregătirii lor tehnico-științifice, prezentarea problemelor legate de introducerea tehnicii noi în industria chimică sub aspect științific și tehnologic și oglindirea succeselor repurtate în domeniul chimiei. Pentru a putea cuprinde toate problemele, tematica revistei a fost profilată astfel încît să cuprindă o treime probleme de tehnologie chimică, o treime probleme de cercetare — originale sau de contribuție — cu interpretări sau aplicații practice și ultima treime rubricile permanente de documentare, cronică, recenzii etc.

În cadrul problemelor de tehnologie chimică, *articolele se vor referi în mod deosebit la uzinele care intră în funcțiune în perioada anilor 1962—1965 și la modernizarea tehnologiilor existente ; la elaborarea materialelor se vor avea în vedere următoarele aspecte:*

— Îmbunătățirea tehnologiilor existente. Materialul va cuprinde : descrierea sumară a tehnologiilor existente ; descrierea detaliată a procedeului nou ; descrierea amănunțită a fazelor ce vor fi modificate, cu reprezentarea schemelor tehnologice ; compararea tehnologiilor ; bilanțul economic comparativ asupra utilajelor ; considerații economice și indici economici de bază.

Vor fi publicate cu precădere articolele care se ocupă de îmbunătățirea tehnologiilor : în industria actuală de polimeri ; în industria de îngrășăminte minerale de mare eficacitate, în cadrul producției actuale de îngrășăminte ; în industria de fabricare a antidăunătorilor ; de îmbunătățirea indicilor tehnologici în industria de amoniac, acid azotic, uree ; de modernizarea tehnologiilor în industria metalurgiei neferoase ; de introducerea de utilaje de mare eficacitate în industria chimică ; de calitatea și prezentarea produselor ; de calitatea produselor de export.

— Tehnologii noi neaplicate în țara noastră. Materialul va cuprinde : aspecte tehnico-economice privind introducerea noului procedeu în economia țării noastre ; prezentarea sumară a noului procedeu ; descrierea utilajelor moderne în cadrul tehnologiei propuse ; gradul de automatizare a noii tehnologii ; indicii tehnologici.

Se vor publica cu precădere articole privind : noi tipuri de cauciuc sintetic și materiale auxiliare ; noi sorturi de polimeri ; îngrășăminte minerale de mare eficacitate ; antidăunători cu toxicitate redusă; metode tehnologice moderne în industria amoniacului, acidului azotic și ureei ; procedee tehnologice noi în industria metalurgiei neferoase ; studii tehnico-economice de valorificare prin metodele moderne a materiilor prime indigene sau a subproduselor din industria chimică ; probleme de importanță industrială legate de cataliza eterogenă ; utilaje moderne.

— Studii și propuneri de extindere a unor elemente de tehnică nouă verificate și folosite la o întreprindere, la alte uzine cu specific similar.

— Articole cu caracter tehnico-economic în legătură cu eficiența introducerii tehnicii noi în uzinele chimice, eficiența economică a îmbunătățirii proceselor tehnologice etc.

— Fabricarea catalizatorilor și a schimbătorilor de ioni, precum și domenii de utilizare ale acestora.

În problemele de cercetare *materialele se vor încadra în :*

— Articole de cercetare fundamentală (care vor conține un element original) legate de problemele actuale și de perspectivă pentru țara noastră.

— Lucrări în legătură cu operațiile și procedeele fizice și chimice fundamentale din industria chimică.

— Articole de o valoare deosebită bazate pe cercetări efectuate, cu contribuții originale, relevîndu-se caracterul de originalitate a lucrării.

Redacția recomandă să se abordeze teme de perspectivă cu aplicare industrială.

La rubrica **« Laborator »** *se va da prioritate articolelor privind metode moderne fizico-chimice cu durată redusă de lucru și care asigură îmbunătățirea calității produselor chimice.*

Pentru rubrica **« Tînărul inginer »** *redacția recomandă teme utile cadrelor noi din producție sau articole din care rezultă activitatea laborioasă a tinerelor cadre. Se vor publica cu precădere materiale de inginerie chimică.*

Pentru rubrica **« Protecția muncii »** *redacția propune teme privind : toxicologia locurilor de muncă ; organizarea și înzestrarea laboratoarelor de toxicologie ; măsuri pentru evitarea accidentelor grave și a exploziilor în laboratoare și în industrie.*

Materialele « pentru prioritate » la rubrica **« Scurte comunicări »** *se publică pe răspunderea autorilor (fără revizie tehnică) ; ele nu vor depăși două pagini de manuscris, bibliografia fiind citată în text sau sub formă de notă de picior.*

Inginerii, chimiștii și tehnicienii din producție sînt rugați să comunice realizări, inovații, raționalizări din întreprinderea unde lucrează.

Autorii care publică lucrări în reviste străine sînt rugați a trimite redacției spre publicare un rezumat al lucrării, pentru a putea fi cunoscută și de cititorii noștri.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administrația și casieria: str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga țară, precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicațiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie". Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București, R.P.R.

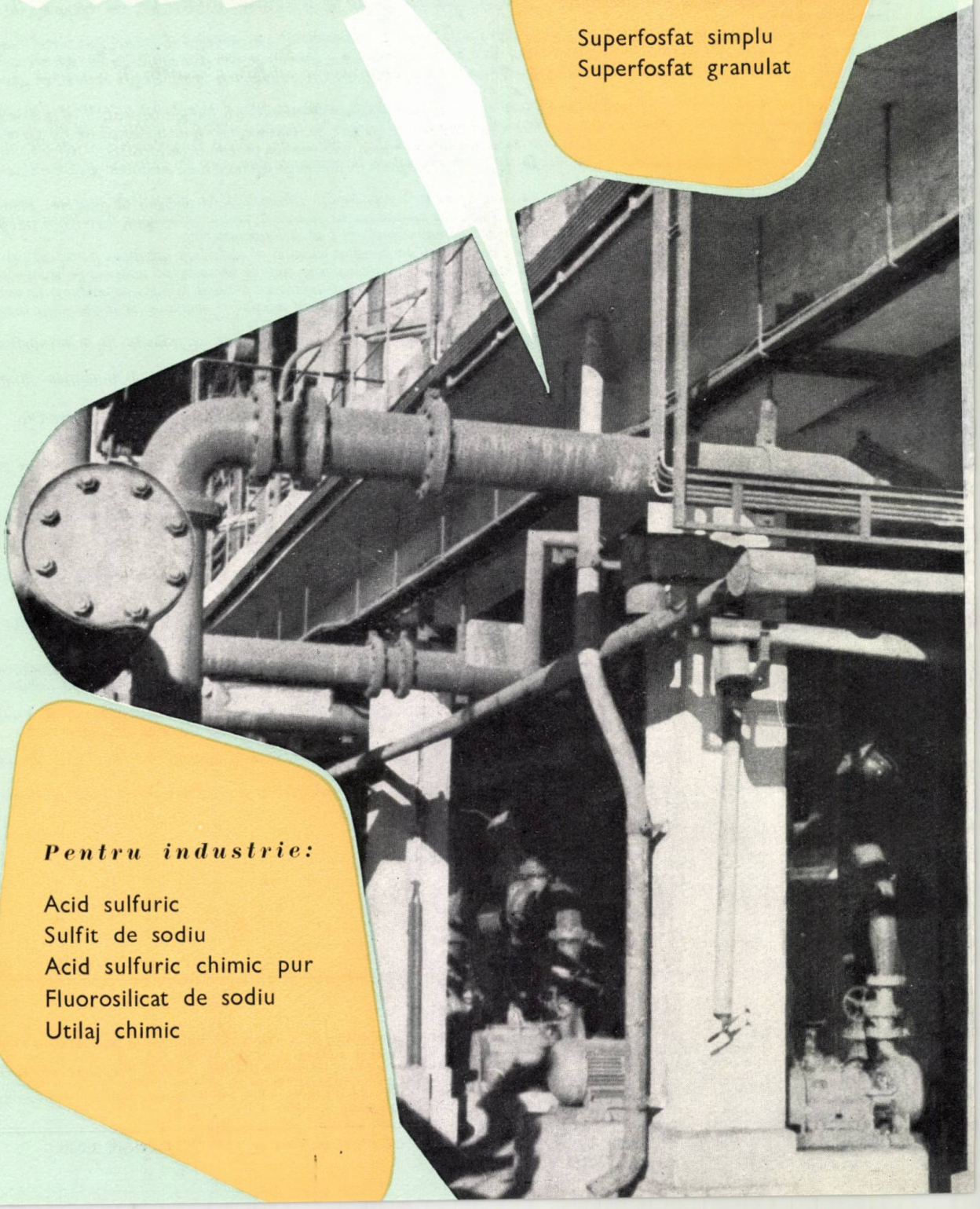
UZINA DE
SUPERFOSFAȚI SI ACID SULFURIC

NAVODARI

produce

Pentru agricultură:

Superfosfat simplu
Superfosfat granulat



Pentru industrie:

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic

Un nou procedeu brevetat SKT 1/5 pentru răcirea smoalei din gudron de huilă, care scurtează timpul de producție de la 40 000 minute la 1 minut

Pentru toți tehnicienii din industria înnobilării huilei:

1. Smoala din gudron de huilă se răcește într-un minut de la 360 la 80°C. Unele procedee mai vechi necesitau în acest scop 40 000 — 60 000 minute, ceea ce reprezintă 4 — 6 săptămîni.

2. Capacitatea instalației noastre este de 5 000 kg/h; se pot construi și instalații mai mari.

3. Procedeul se utilizează atît în S.U.A., cît și în Europa.

4. Smoala se obține în formă finită în bucăți, complet anhidră.

5. Economiile realizate prin utilizarea instalației noastre amortizează investițiile în maximum un an.

Cereți imediat de la departamentul nostru de studii un prospect tehnic detaliat și gratuit SKT 1/5.

SPEZIAL-TECHNIK

WIEN I, Opernring 1

Organizația comercială

INDUSTRIE-TECHNIK

WIEN I, Opernring 1;

telefon: 57.44.32 - 57.44.33 - 57.63.42;

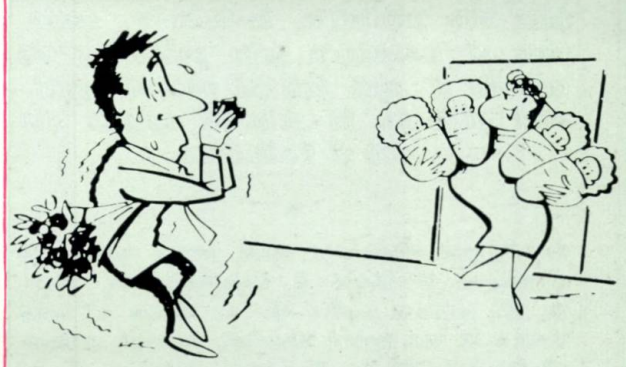
telex: 01 — 2670;

adresa telegrafică: Induteva, Wien

AUSTRIA (ÖSTERREICH)

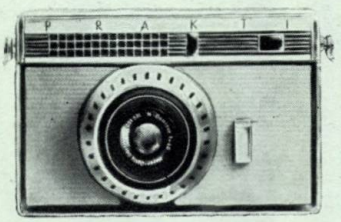
În ciuda unei astfel de surprize...

Obținerea unei fotografii corect expuse și de mare claritate este posibilă numai cu ajutorul aparatului fotografic PRAKTI, cu expunere complet automatizată, de 24 × 36 mm:



- Funcționarea cu comandă universală după program, combinată cu dispozitivul automat de expunere, asigură stabilirea exactă a timpului de expunere, a diafragmei și a distanței.
- Un registru de subiecte cu șase grupaje permite realizarea întregului domeniu uzual de fotografiere.
- Transportul filmului și armarea obturatorului sînt complet automatizate.
- Utilizează obiectivul de mare eficacitate Meyer Domiton.
- Vizorul-lunetă, cu o imagine mare, luminoasă și strălucitoare, dă un contur precis al subiectului.
- Aparatul PRAKTI este prevăzut și cu dispozitiv de rebobinare, contor automat de clișee, sincronizare pentru lampa electronică « Blitz », declanșator flexibil.
- Carcasa modernă, colorată, subliniază aspectul original al acestui aparat.

PRAKTI



VEB KAMERA — UND KINOWERKE DRESDEN

INGINERI ȘI TEHNICIENI

ABONAȚI-VĂ
PE ANUL 1962

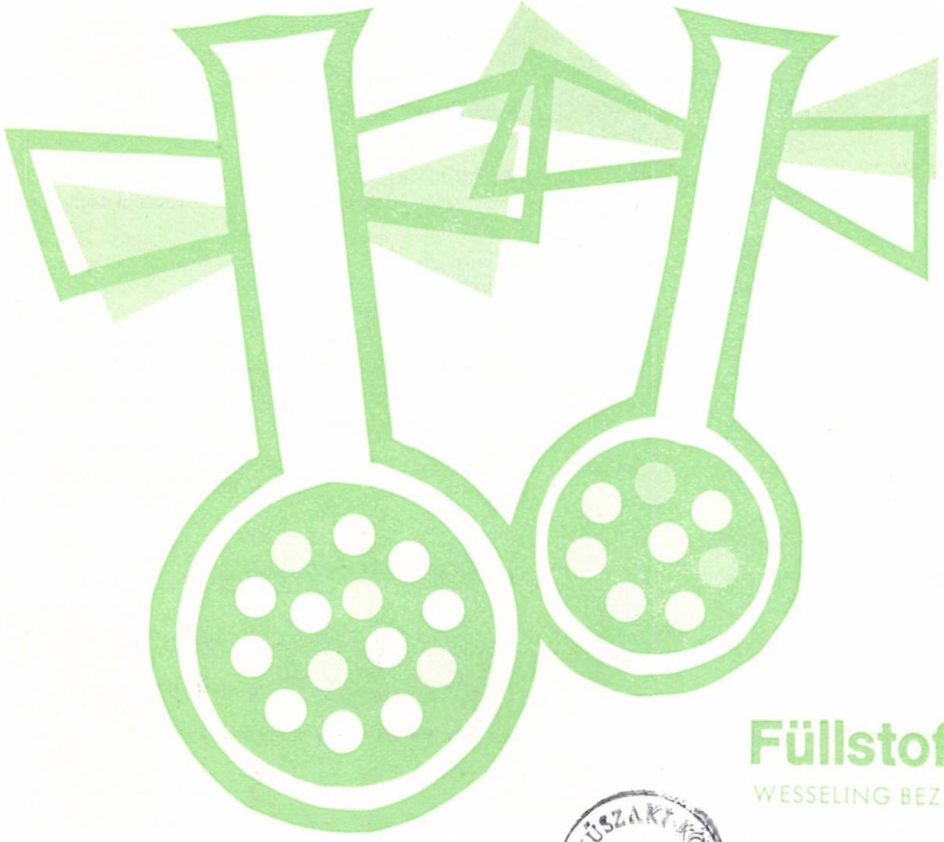
la revistele tehnice de specialitate, elaborate de Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor în colaborare cu departamentele economice de resort. Revistele contribuie la ridicarea nivelului pregătirii profesionale a cadrelor tehnice din producție, învățământ, cercetare și proiectare prin publicarea de articole și note privind ultimele realizări obținute în științele tehnice din țară și străinătate.

★

Costul unui abonament anual pentru ingineri și tehnicieni: Metalurgia și Construcția de Mașini 48 lei; celelalte reviste 30 lei; Gazeta « Tehnica Nouă » 26 lei; pentru biblioteci, instituții, cabinete tehnice etc. 100 lei la oricare revistă și 26 lei la gazeta « Tehnica Nouă ». Plata se face prin cont virament nr. 070124 B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie" sau la casieria noastră, București, str. Ion Ghica nr. 3, et. I, Raionul T. Vladimirescu

Apar:

AUTOMATICA ȘI ELECTRONICA
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UȘOARĂ
METALURGIA ȘI CONSTRUCȚIA DE MAȘINI
PETROL ȘI GAZE
REVISTA DE CHIMIE
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse animale
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse vegetale
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAȚII
GAZETA « TEHNICA NOUĂ »



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 DUROSIL CALSIL
AKTIVATOR R AS7 TEG

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

BUCUREȘTI

FABRICA DE MASE PLASTICE

produce

ȚEVI DIN CPV pentru instalații tehnico-sanitare, cu presiune de regim 10 kgf/cm² și 6 kgf/cm², în dimensiunile 12—90 mm diametru exterior.

ȚEVI DIN CPV pentru instalații de scurgere (canalizări), cu presiune de regim 2,5 kgf/cm², în dimensiunile 32—110 mm diametru exterior, cu lungimi utile de 250—2 000 mm.

ȚEVI din CPV înlocuitoare ale tuburilor electrice ușor protejate (I.P.).

PRODUSE CU ADAPTABILITATE MULTIPLĂ, REZISTENTE ȘI UȘOARE

UZINELE DE INGRĂȘĂMINTE CHIMICE
PETRU PONI

Valea Călugărească
Regiunea Ploiești

Produse fosfatice

Hexametafosfat de sodiu
utilizat în industria petrolieră și alimentară.

Fosfat trisodic
utilizat ca dedurizant al apei, la cazanele de abur.

Fosfat disodic
utilizat în industria detergenților.

Fosfat de diamoniu
utilizat în fabricile de chibrituri.

Săruri de fosfatare
utilizate în industria metalurgică.

Săruri de topire
utilizate în industria alimentară, la topirea brînzeturilor.

Superfosfat de calciu simplu, granulat și amonizat
utilizat în agricultură ca îngrășământ.

Fluosilicat de sodiu
utilizat în construcții și pentru emailuri.

Cement de cupru
utilizat în metalurgia neferoasă.

Produse sulf

Acid sulfuric
utilizat în industriile a
mintelor, petrolieră, me
textilă.

Pirosulfit de potasiu
utilizat în tehnica fotogr

Pirosulfit de sodiu
utilizat în industria text
cărie, la fabricarea colora

Sulfat de sodiu
utilizat în industria dete

Oleum 65% SO_3
utilizat în industria co
și în sinteze organice.

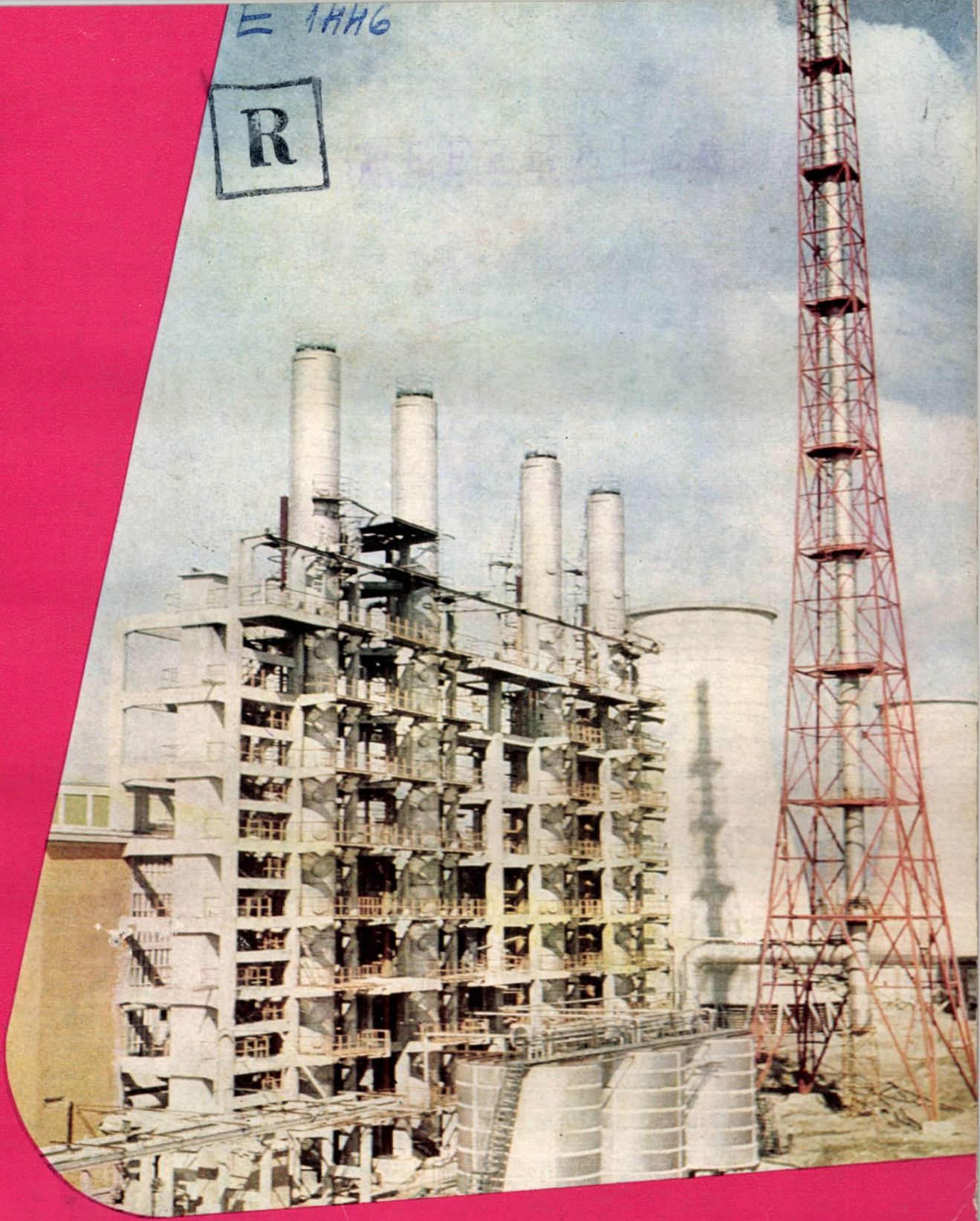
Bioxid de sulf lichid
utilizat în industria a
pentru conservarea fructe

Rongalită
utilizată în industria tex

E 1446

R

3



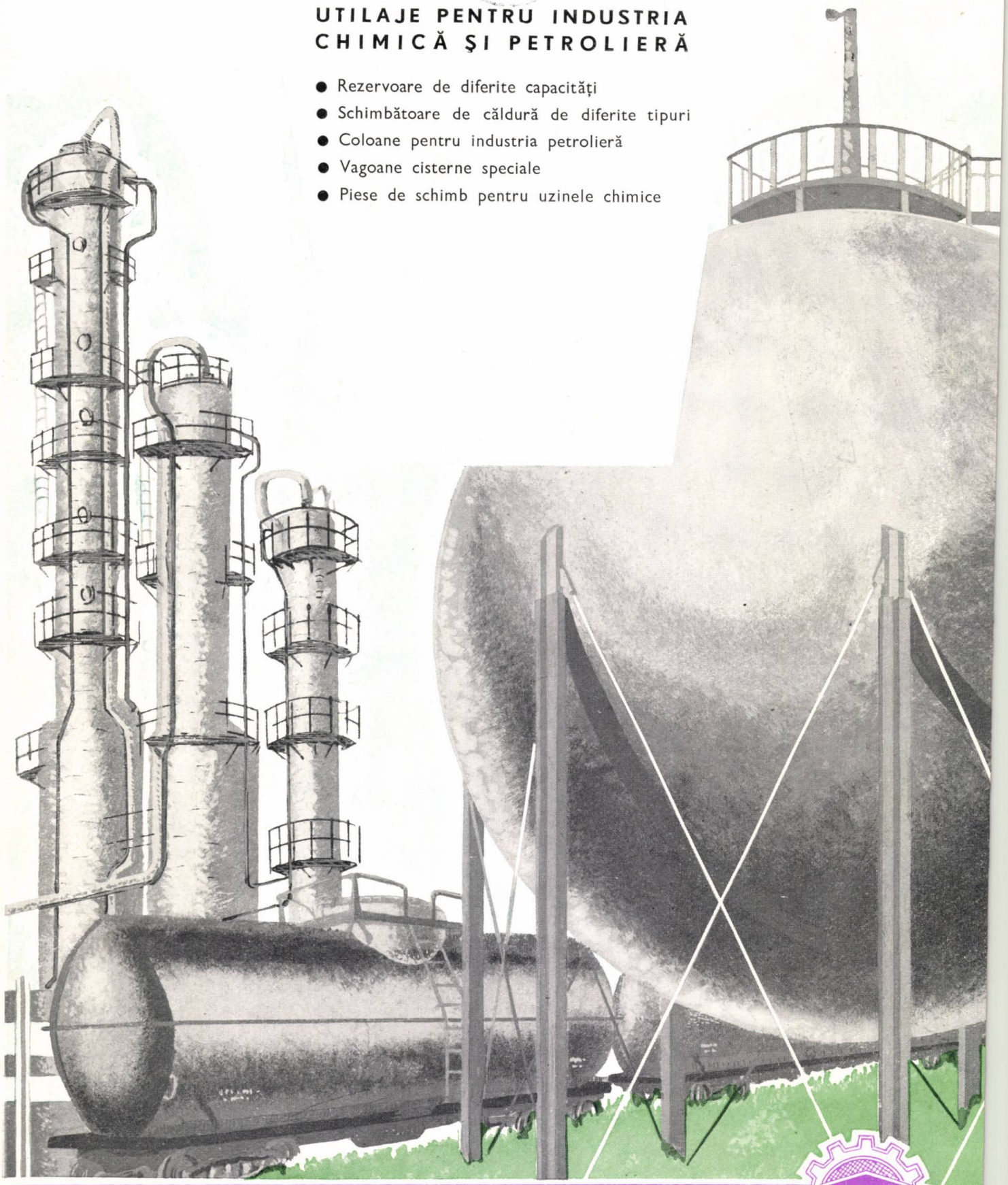
REVISTA DE CHIMIE

București, martie 1962, vol. 13, p. 129–192

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 ● BUCUREŞTI ● TEL. 21.60.30

123A

MŰSZAKI KÖNYVTÁR·ORSZÁGOS

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

D. BRODMAN 129–133 Extragerea, ca feronichel, a nichelului din serpentinele din R.P.R.

FR. GOTTHARD și I. MINEA 134–140 Separarea metil-ciclopentanului din benzină prin rectificare. II. Cercetări de separare în regim continuu

A. SPILIADIS, D. BREȚCANU, V. CORNEA, A. VLĂDIC și G. MOLĂU 141–145 Procedeu de desulfurare a fenolului pentru obținerea unui produs corespunzător reducerii catalitice

O. VOICU, F. POPESCU și T. BASARABESCU 146–152 Contribuții la obținerea unor produși neionogeni cu activitate de suprafață. Nota II și III.

S. KORNBAUM 153–157 Despre compatibilitatea unor lubrifianți, stabilizatori și plastifianți cu clorura de polivinil

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

D. COSTIAN 158–161 Metode de analiză a schimbătorilor de ioni

LABORATOR

I. GRECU și E. CUREA 162–163 Tiocianați metalici ai hidrazidei acidului izonicotinic. 5. Aplicații la dozarea zincului și hidrazidei acidului izonicotinic

I. NĂȘCUȚIU și T. NĂȘCUȚIU 163–164 O metodă rapidă de dozare gravimetrică a bariului în prezența calciului și stronțiului

* * * 165–169 Stadiul actual de dezvoltare a chimiei medicamentelor psihoenergetice

SCURTE COMUNICĂRI

R. VASILIEV, A. COSMIN, M. MANGU și I. BURNEA 170 Dozarea nitritometrică la indicator intern oranj IV a acidului *p*-aminohipuric (P.A.H.)

R. VASILIEV, V. SCÎNTEE și J. FRUCHTER 170 Dozarea în mediu neapos a piramidonului și a veronalului din produsul « Veropirin »

L. MUREA, S. PINTILIE și M. STERESCU 171 Dozarea progesteronei și a propionatului de testosteron, în amestec, din soluții uleioase

V. PELLONI și R. SIMIONOVICI 171 Contribuții la studiul analitic al α-dietilamino-propiofenonei (Tenuat)

C. CRISTESCU și GH. PANAITESCU 172 Substanțe cu eventuală acțiune citostatică. Nota V. Derivați din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazină (6-azauracil)

M. STERESCU și N. KAIM 172 Dozarea fenilpropionatului de testosteron în prezența testosteronei

B. WERMESCHER, L. MUREA și H. BERAL 172 Aplicarea metodei de dozare amperometrică cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor. IV. Determinarea cantitativă a timolului

PROTECȚIA MUNCII

174–176

CRONICĂ

176–180

INOVAȚII

180–182

DOCUMENTARE

182–185

RECENZII

186–191

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul de îngrășăminte azotoase Roznov

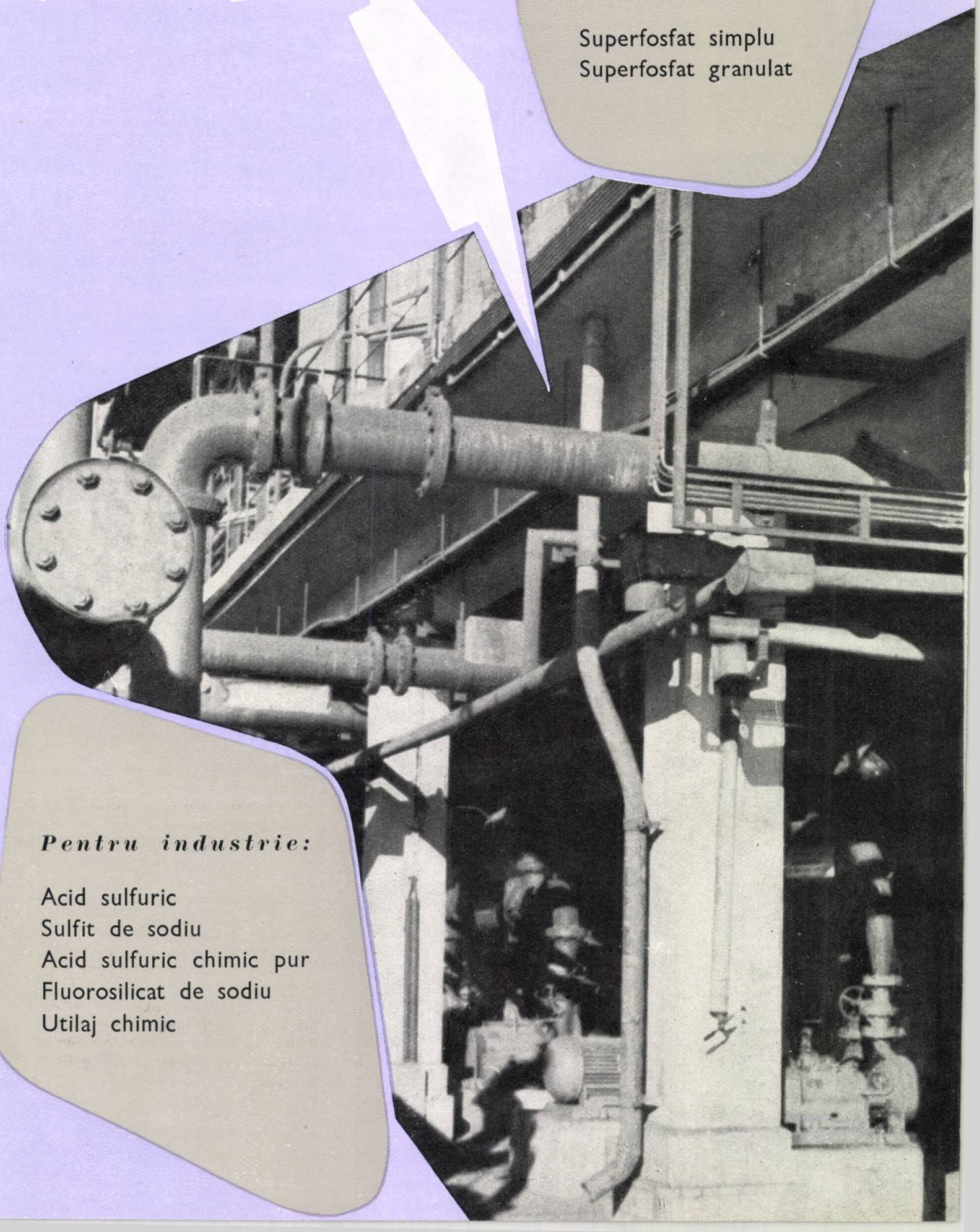
UZINA DE
SUPERFOSFAȚI SI ACID SULFURIC

NAVODARI

produce

Pentru agricultură:

Superfosfat simplu
Superfosfat granulat



Pentru industrie:

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic

СОДЕРЖАНИЕ

Д. Бродман, Извлечение никеля из румынских змеевиков в виде ферроникеля. Сообщение II 129
Фр. Готтхард и И. Миня, Выделение метилциклопентана из бензина ректификацией II. Исследования по разделению в непрерывном режиме.... 134
А. Спилиадис, И. В. Корня, Д. Брецкану, А. Влэдик и Г. Молэу, Способ обессеривания фенола с целью получения вещества, подходящего для каталитического восстановления 141
О. Войку, Ф. Попеску, Т. Басарабеску, К получению нейонногенных веществ с поверхностной активностью. (Сообщ. II и III).... 145
С. Корнбаум, О совместимости некоторых смазочных материалов, стабилизаторов и пластификаторов с поливинилхлоридом 153

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Д. Костьян, Методы анализа ионообменников 158

ЛАБОРАТОРИЯ

И. Греку и Е. Курка, Металлические тиоцианаты гидрозида изоникотиновой кислоты. 5. Приложение к определению цинка и гидрозида изоникотиновой кислоты.... 162
И. Нэскуциу и Т. Нэскуциу, Ускоренный метод весового определения бария в присутствии кальция и стронция.... 163

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Васильев, А. Космин, М. Мангу и И. Бурня, Нитритометрическое определение при помощи внутреннего индикатора (оранж IV) пара-амино-гиппуровой кислоты (ПАГ).... 170
Р. Васильев, В. Скынтее и Ж. Фрухтер, Определение в неводной среде пирамидона и верона из продукта «Веропирин».... 170
Л. Муря, С. Пинтилие и М. Стереску, Определение прогестерона и пропионата тестостерона в смеси в масляных растворах.... 171
В. Пеллони и Р. Симионович, К аналитическому изучению α-диэтиламино-пропиофенона (Тенуат).... 171
К. Кристеску и Т. Панаитеску, Вещество с возможным цитостатическим действием. Сообщение V. Производные ряда 3,5 дигидрокиси-1, 2, 4-триазина (6-азурацил).... 172
М. Стереску и Н. Каим, Определение фенилпропионата тестостерона в присутствии тестостерона 172
В. Вермешер, Л. Муря и Х. Берал. Применение амперометрического метода определения с двумя указательными электродами для контроля лекарств. IV. Количественное определение тимола.... 172

ОХРАНА ТРУДА 174
ХРОНИКА 176
ДОКУМЕНТАЦИЯ 182
РЕЦЕНЗИИ.... 186

Д. Бродман: **Извлечение никеля из румынских змеевиков в виде ферроникеля. Сообщение II**

Никель извлекался из румынских змеевиков, содержащих 0,2% в электрических печах в 1,5 т. Работы производились с сырым змеевиком и магнитной фракцией, содержащей 50—56% Fe_2O_3 и 0,3% Ni. Получается ферроникель с 1,5—5/Ni при среднем выходе экстракта в 70%.

Шлак можно использовать как строительный материал, используя таким образом комплексно змеевики.

Rev, Chim, 13, 3, p. 129
Д.к. 669.243:552.47

И. Греку и Е. Курка: **Металлические тиоцианаты гидрозида изоникотиновой кислоты. 5. Применение к определению цинка и гидрозида изоникотиновой кислоты.**

Описывается весовой метод определения цинка и гидрозида изоникотиновой кислоты (ИНГ), основанный на образовании изоникотин гидрозидотиоцианата цинка $[Zn(C_2H_7ON_3)](SCN)_2$ при обработке Zn^{2+} с 8% раствором ИНГ, в присутствии избытка роданистоводородного аммония, соответственно ИНГ с избытком Zn^{2+} в присутствии избытка роданистоводородного аммония.

Образующийся осадок можно взвешивать после сушки при 105°C.

Rev. Chim. 13, 3, p. 162
Д.к. 547.491.4:615.724.8:546.47

А. Спилиадис, И. В. Корня, Д. Брецкану, А. Влэдик и Г. Молэу: **Способ обессеривания фенола с целью получения вещества, подходящего для каталитического восстановления.**

В этой работе уточнялись оптимальные условия обессеривания сырого фенола путем окисления и разгонки. Получен конечный продукт, содержащий менее 0,002% серы.

Rev. Chim. 13, 3, p. 141
Д.к. 668.736.32:547.562.1

И. Нэскуциу и Т. Нэскуциу: **Ускоренный метод весового определения бария в присутствии кальция и стронция**

Авторы предлагают ускоренный метод весового определения бария в присутствии кальция и стронция при помощи 1-Охи-2, 4-динитро-7-нафталин сульфоновой кислоты (флавиновая кислота). Осадок промытый абсолютным этиловым спиртом или безводным эфиром, или же нагретый до 105—110°C обладает однородным составом и можно непосредственно взвешивать.

Работы, проведенные с радиоизотопами ^{45}Ca и ^{89}Sr показали, что ионы кальция и стронция охвачены осадком в количестве намного ниже чувствительности аналитических весов.

Rev. Chim. 13, 3, p. 163
Д.к. 546.431:545.24

INHALTSVERZEICHNIS

D. Brodman, Die Nickelgewinnung aus den Serpentinen der R.V.R. in Form von Ferronickel. II. Notiz .. 129
Fr. Gotthard und I. Minea, Die Trennung des Methyl-Cyclopentanols aus Benzin durch Rektifizierung. II. Trennungsversuche im kontinuierlichen Verfahren 134
A. Spiliadis, I. V. Cornea, D. Bretcanu, A. Vlădic und G. Molău, Verfahren für die Entschwefelung des Phenols zur Gewinnung eines entsprechenden Produktes für die katalytische Reduktion 141
O. Voicu. F. Popescu und T. Basarabescu, Beiträge zur Gewinnung einiger nichtionogener oberflächenaktiver Produkte. (II. und III Notiz.) 145
S. Kornbaum, Über die Verträglichkeit einiger Schmiermittel, Stabilisatoren und Weichmacher mit Polyvinylchlorid 153

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

D. Costian, Bestimmungsverfahren für Ionenaustauscher 158

LABORATORIUM

I. Grecu und E. Curea, Metallthiocyanate des Hydrazins der Izonikotinsäure. 5. Anwendungen bei der gravimetrischen Bestimmung des Zinks und des Hydrazins der Isonikotinsäure 162
I. Năşcuţiu und und T. Năşcuţiu, Ein Schnellverfahren zur gravimetrischen Bestimmung des Bariums in Anwesenheit des Calciums und des Strontiums 163

KURZREFERATE

R. Vasiliev, A. Cosmin, M. Mangu und I. Burnea, Die nitritometrische Bestimmung mit innerem Indikator (Orange IV) der Para-Amino-Hypursäure (P.A.H.) 170
R. Vasiliev, V. Scîntee und J. Fruchter, Die Bestimmung des Pyramidons und Veronals in wasserfreiem Medium im Präparat «Veropyrin» 170
L. Murea, S. Pintilie und M. Sterescu, Die Bestimmung des Progesterons und des Testosteron Propionats in Öllösungen 171
V. Pelloni und R. Simionovici, Beiträge zum analytischen Studium des α-Diäthylamino-Propiophenons (Tenuat) 171
C. Cristescu und Th. Panaitescu, Stoffe mit eventueller zytostatischer Wirkung. V. Notiz. Derivate der Serie 3,5-Dihydroxy-1,2,4-Triazine (6-Azauracil) 172
M. Sterescu und N. Kaim, Die Bestimmung des Testosteron—Phenilpropionats in Anwesenheit des Testosterons 172
B. Wermescher, L. Murea und H. Beral, Die Anwendung der amperometrischen Titrationsverfahren mit zwei Indikatorenelektroden in der Arzneimittelkontrolle. IV. Die quantitative Bestimmung des Thymols 172
ARBEITSSCHUTZ 174
CHRONIK 176
DOKUMENTIERUNG 182
BUCHBESPRECHUNGEN 186

D. Brodman: **Die Nickelgewinnung aus den Serpentinen der R.V.R. in Form von Ferronickel. II. Notiz.**

In den 1,5 Tonen Elektroöfen wurde Nickel aus inländischen Serpentinen die einen 0,2%-gen Nickelgehalt aufweisen, gewonnen. Man arbeitete mit Rohserpentinen und mit einer magnetischen Fraktion mit 50—56% Fe_2O_3 und 0,3% Ni und es wurde eine Ausbeute von durchschnittlich ~ 70% erzielt. Die Schlacke kann als Baumaterial verwendet werden, was eine komplexe Verwertung der Serpentinen gestattet.

Rev. Chim. 13, 3, p. 129
D.K. 669.243: 552.47

A. Spiliadis, I. V. Cornea, D. Bretcanu A. Vlădic und G. Molău: **Verfahren für die Entschwefelung des Phenols zur Gewinnung eines entsprechenden Produktes für die katalytische Reduktion.**

Im Aufsatz werden die optimalen Bedingungen zur Entschwefelung des Rohphenols durch Oxydation und Destillation dargelegt. Das Endprodukt wies einen minder als 0,002%-gen Schwefelgehalt auf.

Rev. Chim. 13, 3, p. 141
D.K. 668.736.32: 547.562.1

I. Grecu und E. Curea: **Metallthyocyanate des Hidrazins der Isonikotinsäure. 5. Anwendungen bei der gravimetrischen Bestimmung des Zinks und des Hidrazins der Isonikotinsäure.**

Im Aufsatz wird ein neues gravimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Zinks und des Hidrazins der Isonikotinsäure (INH) beschrieben, das auf der Bildung des $[Zn(C_6H_7ON_3)]\ (SCN)_2$, bei der Behandlung des Zn^{2+} mit einer 8%-igen INH-Lösung in Anwesenheit eines Überschusses von Ammoniumrodanid, beziehungsweise des INH mit einem Ueberschuss an Zn^{2+} in Anwesenheit des überschüssigen Ammoniumrodanids fusst.

Der Niederschlag kann als solcher nach einer Trocknung bei 105°C gewogen werden.

Rev. Chim. 13,3, p. 162
D.K. 547.491.4: 615.724.8: 546.47

I. Năşcuţiu und T. Năşcuţiu: **Ein Schnellverfahren zur gravimetrischen Bestimmung des Bariums in Anwesenheit des Calciums und des Strontiums.**

Die Verfasser schlagen ein Schnellverfahren für die gravimetrische Bestimmung des Bariums in Anwesenheit des Calciums und des Strontiums mit Hilfe der 1-Oxy-2,4-Dinitro-7-Naphtalensulphonsäure (Flaviansäure) vor. Der mit 100%-igem Äthylalkohol oder absoluten Äther gewaschene oder auf 105—110°C erhitzte Niederschlag hat eine einheitliche Zusammensetzung und kann unmittelbar gewogen werden. Die Versuche mit ^{45}Ca und ^{89}Sr ergaben dass die Calcium- und Strontiumionen im Niederschlag in einer Menge vorhanden sind, die weit unter der Empfindlichkeit der Waage liegt.

Rev. Chim. 13,3,p. 163
D.K. 546.431: 545.24

SOMMAIRE

D. Brodman, L'extraction du nickel des serpentines roumaines à l'état de ferro-nickel. Note II 129

Fr. Gotthard et I. Minea, La séparation du méthylcyclopentane de l'essence par rectification. II. Recherches sur la séparation en processus continu 134

A. Spiliadis, I. V. Cornea, D. Breţcanu, A. Vlădic et G. Molău, Procédé de désulfuration du phénol pour l'obtention d'un produit utilisable à la réduction catalytique 141

O. Voicu, F. Popescu et T. Basarabescu, Contributions à l'obtention de certains produits superficiel-actifs non-ionogènes. (Notes II et III) 145

S. Kornbaum, Sur la compatibilité de certains lubréfiants, stabilisateurs et plastifiants avec le chlorure de polyvinyle 153

LE GUIDE DU JEUNE INGENIEUR

D. Costian, Méthodes d'analyse des échangeurs d'ions 158

LABORATOIRE

I. Grecu et E. Curea, Tiocyanates métalliques de la hidrazide de l'acide isonicotinique. 5. Applications au dosage du zinc et de la hydrazide de l'acide isonicotinique 162

I. Năşcuţiu et T. Năşcuţiu, Une méthode rapide de dosage gravimétrique du barium en présence du calcium et du strontium 163

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. Vasiliev, A. Cosmin, M. Mangu et I. Burnea, Le dosage nitritométrique à l'indicateur interne (orange IV) de l'acide para-amino-hypurique (P.A.H.) 170

R. Vasiliev, V. Scîntee et J. Fruchter, Le dosage dans un milieu non-aqueux du pyramidon et du véronal contenu dans le produit « Veropirin » 170

L. Murea, S. Pintilie et M. Sterescu, Le dosage de la progestérone et du propionate de testostéron, en mélange dans des solutions huileuses 171

V. Pelloni et R. Simionovici, Contributions à l'étude analytique de la α-diéthylamino-propiophénone (Tenuat) 171

C. Cristescu et Th. Panaitescu, Substances avec une éventuelle activité cytostatique. Note V. Dérivés de la série 3,5-dihydroxi-1,2,4-triazine (6-azauracil) 172

M. Sterescu et N. Kaim, Le dosage du phénylpropionate de testostéron en présence de la testostérone 172

B. Wermescher, L. Murea et H. Beral, Application de la méthode de dosage ampérométrique à deux électrodes indicateurs au contrôle des médicaments. IV. Détermination quantitative du thymol 172

LA PROTECTION DU TRAVAIL 174

CHRONIQUE 176

DOCUMENTATION 182

COMPTES-RENDUS 186

D. Brodman: **L'extraction du nickel des serpentines roumaines à l'état de ferro-nickel. Note II.**

On a réalisé dans des fours électriques de 1,5 t pour l'éxtraction du nickel contenu dans les serpentines de la R.P.R., à teneur de 0,2% Ni. On a opéré avec la serpentine brute et avec la fraction magnétique qui contient 50–56% Fe_2O_3 et 0,3% Ni. Il en résulte un ferro-nickel contenant 1,5–5% Ni et un rendement moyen d'extraction de ~70%.

Les scories peuvent être utilisées comme matériaux de construction, réalisant ainsi l'utilisation complexe de la serpentine.

Rev. Chim. 13, 3, p. 129
C.D. 669.243: 552.47

I. Grecu et E. Curea: **Tiocyanates métalliques de la hidrazide de l'acide izonicotinique. 5. Applications du dosage du zinc et de la hidrazide de l'acide izonicotinique.**

On décrit une nouvelle méthode gravimétrique pour la détermination du zinc et de la hydrazide de l'acide izonicotinique (INH), basée sur la formation du izonicotin-hydrazido-tiocyanate de zinc $[Zn(C_6H_7ON_3)](SCN)_2$, au traitement Zn^{2+} avec une solution 8% INH, en présence d'un excès de sulfocyanure d'ammonium, respectivement de l'INH avec un excès de Zn^{2+}, en présence de la sulfocyanure d'ammonium en excès.

Le précipité ainsi formé peut être pesé comme tel après séchage à 105°C.

Rev. Chim. 13, 3, p. 162
C.D. 547.491.4: 615.724.8: 546.47

A. Spiliadis, I. V. Cornea, D. Breţcanu, A. Vlădic et G. Molău: **Procédé de désulfuration du phénol pour l'obtention d'un produit utilisable à la réduction catalytique.**

On précise dans ce travail les conditions pour désulfurer le phénol brut par oxidation et distillation. On a obtenu un produit fini avec une teneur en soufre inférieure à 0,002%.

Rev. Chim. 13, 3, p. 141
C.D. 668.736.32: 547.562.1

I. Năşcuţiu et T. Năşcuţiu: **Une méthode rapide de dosage gravimétrique du barium en présence du calcium et du strontium.**

Les auteurs proposent une méthode rapide pour le dosage gravimétrique du barium en présence du calcium et du strontium à l'aide de l'acide 1-oxi-2, 4-dinitro-7-naphtalensulphonique (acide flavianique). Le précipité lavé à l'alcool et à l'éther anhydrique, ou chauffé à 105–110°C, possède une composition unitaire et se prête à un pesage direct.

Les études faites sur le ^{45}Ca et le ^{89}Sr ont montré que les ions de calcium et de strontium sont inclus dans le précipité dans une quantité beaucoup sous la limite de sensibilité de la balance.

Rev. Chim. 13, 3, p. 163
C.D. 546.431: 545.24

CONTENTS

D. Brodman, The extraction of nickel from the Roumanian serpentines as ferronickel. Note II 129

Fr. Gotthard and I. Minea, Separating the methyl-cyclopenthane in benzene by means of rectification. II. Researches on the continuous regime separation 134

A. Spiliadis, I. V. Cornea, D. Breţcanu, A. Vlădic and G. Molău, A method of desulphurating the phenol to obtain a product suitable for catalytic reduction 141

O. Voicu, F. Popescu and T. Basarabescu, A contribution to the obtention of some non-ionogen surface-active products. (Notes II and III) 145

S. Kornbaum, The compatibility of some lubricants, stabilizers and plastifiers with the polyvinyl chloride. 153

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

D. Costian, Determination methods of ion-exchangers 158

LABORATORY

I. Grecu and E. Curea, Metallic thiocyanates of the isonicotinic acid hydrazide. 5. Applications to the determination of zinc and of isonicotinic acid hydrazide 162

I. Năşcuţiu and T. Năşcuţiu, A rapid method for the gravimetric determination of barium in the presence of calcium and strontium 163

BRIEF REPORTS

R. Vasiliev, A. Cosmin, M. Mangu and I. Burnea, The nitritometric determination with internal indicator (orange IV) of the para-aminohypuric acid (P.A.H.) 170

R. Vasiliev, V. Sclntee and J. Fruchter, The determination in non-aqueous medium of the pyramidon and veronal contained in "Veropirin" product 170

L. Murea, S. Pintilie and M. Sterescu, The determination of progesterone and of testosterone propionate as a mixture in oil solutions 171

V. Pelloni and R. Simionovici, A contribution to the analytical study of the α-diethylamino-propiophenone (Tenuat) 171

C. Cristescu and Th. Panaitescu, Substances with eventual cytostatic action. Note V. Derivatives from the series 3,5-dihydroxi-1,2,4-triazine (6-azauracil) 172

M. Sterescu and N. Kaim, The determination of testosterone phenylpropionate in the presence of testosterone 172

B. Wermescher, L. Murea and H. Beral. The application of the amperometric determination method with two indicative electrodes in the field of drug control. IV. The quantitative determination of thymol 172

LABOUR PROTECTION 174

CHRONICLE 176

DOCUMENTATION 182

BOOK REVIEWS 186

D. Brodman: **The extraction of nickel from the Roumanian serpentines as ferronickel. Note II.**

The extraction of nickel from the Roumanian serpentines containing 0,2% Ni has been performed in 1,5 t electrical furnaces. The work has been conducted with raw serpentine and a magnetic fraction containing 50—55% Fe_2O_3 and 0,3% Ni. The resulting ferronickel contains 1,5—5% Ni. The mean extraction yield is of ~ 70%. The slag can be used as a building material, thus ensuring a complex utilisation of the serpentines.

Rev. Chim. 13, 3, p. 129
D.C. 669.243: 552.47

A. Spiliadis, I. V. Cornea, D. Breţcanu A. Vlădic and G. Molău: **A method of desulphurating the phenol to obtain a product suitable for catalytic reduction.**

The paper discusses the optimum desulphuration conditions of the raw phenol by oxydation and distillation. A final product with a sulphur content lower than 0,002% has been obtained.

Rev. Chim. 13, 3, p. 141
D.C. 668.736.32: 547.562.1

I. Grecu and E. Curea: **Metallic thiocyanates of the isonicotinic acid hydrazide. 5. Applications to the determination of zinc and the hydrazide of the isonicotinic acid.**

The authors describe a new gravimetric method for the determination of zinc and the isonicotinic acid hydrazide (INH), based on the formation of zinc isonicotine hydrazido thiocyanate $[Zn(C_6H_7ON_3)](SCN)_2$, on treating Zn^{2+} with a 8% INH solution, in the presence of an excess of ammonium rhodanide, respectively of INH with an excess of Zn^{2+} in the presence of ammonium.

The precipitate formed can be weighed after drying at 105 °C.

Rev. Chim. 13, 3, p. 162
D.C. 547.491.4: 615.724.8: 546.47

I. Năşcuţiu and T. Năşcuţiu: **A rapid method for the gravimetric determination of barium in the presence of calcium and strontium.**

The authors suggest a rapid method for the gravimetric determination of barium in the presence of calcium and strontium by means of the 1-oxi-2, 4-dinitro-7-naphtalene sulphonic acid (the flavianic acid). The precipitate washed with absolute ethylen alcool and anhydrous ether or heated at 105—110°C has a unitary composition being suitable to direct weighing.

The studies with ^{45}Ca and ^{89}Sr have shown that the calcium and strontium ions are included into the precipitate in a quantity considerably lower than the sensibility limit of the balance.

Rev. Chim. 13, 3, p. 163
D.C. 546.431: 545.24

Extragerea, ca feronichel, a nichelului din serpentinele din R.P.R.

D. Brodman

(Nota II)

În urma lucrărilor efectuate în laborator, cu serpentine care conțin 0,17—0,24% Ni, s-au obținut — în funcție de fondanți și de materialul tratat — materiale cu 2—9,45% Ni. În tabela 1 sînt prezentate cîteva dintre tipurile de aliaje obținute.

Tabela 1

Aliajul	I	II	III	IV	V	VI
Ni	3,56	9,33	7,38	7,02	9,45	6,46
Si	0,29	0,08	0,5	urme	urme	0,09
Cr	1,51	0,08	0,21	0,06	0,01	0,27
Mn	urme	urme	urme	urme	urme	urme
Fe	93,21	88,14	89,97	90,36	90,00	92,83

Zgurele rezultate la efectuarea topirilor respective au următoarea compoziție (%):

SiO_2	40—54;	CaO	2—10;
MgO	38—42;	Al_2O_3	2—5;
FeO	4— 8;	Ni	0,04—0,08.

S-a ajuns la concluzia că factorii mai importanți care influențează procesul de extracție sînt: modul de alcătuire a șarjei, fondanții folosiți, cărbunele adăugat, durata și temperatura de lucru.

Deși s-a constatat că cele mai bune rezultate pot fi obținute prin folosirea ca fondant a fluorinei, date fiind cantitățile mari necesare în exploatarea pe scară industrială, în încercările efectuate s-a folosit în special varul (CaO), care, în amestec cu Na_2CO_3, permite obținerea unui aliaj cu 4,17—4,33% Ni și a unui randament de extragere a nichelului de 77—82%.

Pentru a se preveni reducerea unei cantități prea mari de fier și de siliciu și, prin aceasta, diluarea — cu resturile de metal rămase în cuptor — a conținutului de nichel în feronichelul rezultat, este indicat ca durata de lucru a procesului de extragere să fie cît mai mică.

În schimb, temperatura de lucru trebuie să depășească temperatura de topire a aliajului Fe—Ni rezultat și a zgurei respective, deci trebuie să fie de peste 1 500°C (v. diagrama ternară SiO_2—CaO—MgO și diagrama Fe—Ni. Nota I).

Ținîndu-se seamă de toate aceste recomandări, făcute pe baza încercărilor de laborator, s-a trecut la experimentarea în cuptoare electrice de tip industrial.

Încercări la uzinele « Carbochim »-Cluj

Ca încercări preliminare, s-au efectuat în anul 1953 cîteva topiri la uzinele « Carbochim », care dispuneau de un cuptor electric experimental, monofazat, cu o capacitate de circa 80 l, avînd înălțimea de 1 200 mm și diametrul de 800 mm, la o tensiune de 40—60 V; s-a lucrat cu un curent de 2 000—2 500 A.

Vatra cuptorului este constituită dintr-o masă de cărbune bătătorit. Lateral, la partea inferioară, se află introdus electrodul inferior. Prin partea supe-

rioară a cuptorului se introduce al doilea electrod cilindric, de grafit.

În literatura de specialitate se menționează și se recomandă o vatră de magnezită; pe de altă parte, din concluziile cercetărilor în fază de laborator reiese că un exces de carbon peste cel necesar va carbura metalul și, totodată, va reduce în proporție mai accentuată siliciul, cromul și fierul.

Tabela 2

Șarja	Minereu separat magnetic, kg	Fondanți			Regulus					Randament de extragere a Ni, %
		CaF_2, kg	SiO_2, kg	Na_2CO_3, kg	kg	Ni, %	Cr, %	Mn, %	Si, %	
1	50	5	—	5	10	0,75	2,94	0,3	0,4	50
2	60	—	9	6	6	1,75	0,47	urme	0,1	60

Singurul cercetător care a studiat obținerea nichelului prin extragere ca feronichel din serpentine a fost prof. R. M. Müller, care a lucrat în următoarele condiții de lucru:

— cantități foarte mici de material tratat și de fondant —50 g serpentine și 10—30 g fluorină, în locul acesteia folosind uneori carbonat de sodiu;

— temperatura de lucru 1 350—1 380°C, utilizînd pentru aceasta adaosuri în proporții mari de fondant (în multe cazuri mai mult decît 50% în raport cu materia primă);

— o ultimă condiție care a fost respectată în experimentările efectuate de prof. R. M. Müller a constituit-o — bineînțeles — faptul subliniat de

Tabela 3

Șarja	Minereu brut, kg	Fondanți			Regulus				
		CaF_2, kg	SiO_2, kg	Na_2CO_3, kg	kg	Ni, %	Cr, %	Mn, %	Si, %
1	70	5,5	7	—	2,2	2,94	4,02	0,26	15,6
2	70	3,5	—	3,5	2,1	3,00	3,34	0,27	7,4
3	70	—	10,5	3,5	2,5	2,42	3,97	0,28	19,11

acest autor în repetate rînduri, că: «feronichelul (regulus-ul) este un produs ce se redizolvă imediat ce temperatura scade și de aceea trebuie scos și răcit imediat pe o placă de fier» [5].

Ultimul punct fusese controlat încă din experiențele de laborator, unde se observase că în zgura din imediata apropiere a regulus-ului rezultat nu se remarcă o coloratie mai intensă a regiunii, chiar după cîteva ore de staționare în creuzet la temperaturi la care zgura era încă lichidă; de asemenea nu s-a observat o diferență sensibilă nici în compoziție, nici în greutate, ceea ce poate fi explicat — în parte — prin solidificarea imediată a regulus-ului metalic, și prin aceasta, întreruperea interacțiunii cu zgura.

S-a considerat necesară obținerea unor date informative suplimentare cu privire la:

— posibilitatea de separare a regulus-ului de zgură;

— comportarea fracțiunii magnetice;

— modul de lucru în instalații de dimensiuni mai mari decît cele cu care s-au efectuat experimentările în laborator.

Lucrările au fost efectuate cu:

1. Material separat magnetic, care reprezintă circa 8% din serpentina brută și care avea compoziția următoare (%):

Ni	0,3— 0,32;	Al_2O_3	1,5— 1,8;
Cr	1,2— 1,5 ;	MgO	20 —24;
SiO_2	14 —16 ;	Fe_2O_3	50 —56.

2. Material brut (serpentină) cu care au fost efectuate și lucrările în fază de laborator.

Încercările au fost efectuate cu cantități de 60—70 kg și s-au obținut rezultatele prezentate în tabelele 2 (cu fracțiunea magnetică) și 3 (cu serpentina brută).

Randamentul de extragere a nichelului din fracțiunea magnetică a fost de 50—60%.

Randamentul de extragere a nichelului din serpentina brută este în medie de 50%. Din cauza dificultăților întîmpinate, aceste încercări au fost întrerupte, trăgîndu-se următoarele concluzii:

— separarea părții metalice — regulus-ul — poate fi efectuată în condiții bune și după ce materialul topit a fost scos din cuptor și trecut într-o oală de turnare împreună cu zgura;

— conținutul de nichel, în cazul topirii fracțiunii magnetice, este cuprins între valorile 1 și 1,7% Ni, iar în cazul serpentinei brute este cuprins între 2,4 și 3,0% Ni, din cauza raportului existent între Fe și Ni;

— conținutul de crom este, în general, mai mare decît cel de nichel, datorită condițiilor de lucru puternic reducătoare (lucrîndu-se cu vatră de cărbune și electrozi de grafit);

— conținutul de siliciu este și el ridicat, din cauza excesului de carbon și pentru același motiv regulus-ul are și el un conținut mare de carbon (1,3—5,22%);

— randamentul de extragere a nichelului este de circa 50%.

Pe baza acestor concluzii, care confirmau parțial datele din laborator, s-a trecut la încercări în cuptoare electrice de tip industrial.

Încercările de la uzinele «23 August»-București

Lucrările au fost efectuate într-un cuptor electric trifazat cu electrozi și cu vatră de magnezită, avînd capacitatea de 1,5 t și diametrul electrozilor de circa 200 mm.

S-a lucrat cu șarjă de 500 kg serpentină brută. Nu s-au făcut încercări cu fracțiunea magnetică, deoarece ar fi fost necesară o cantitate mare — 1 500 — 2 000 kg concentrat magnetic — greu de procurat în acea fază de încercări.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 4.

Zgurele rezultate la topirea acestor șarje au avut următoarea compoziție: 38,54% SiO_2; 6—8% FeO; 1,8—3% Al_2O_3; 10—12% CaO; 34—48% MgO și 0,08—0,09% Ni.

Tabela 4

Șarja	Minereu brut, kg	Fondanți			Regulus					Randament de extragere a Ni, %
		Var, kg	Na_2CO_3, kg	Cuarțit, kg	kg	Ni, %	Cr, %	Mn, %	Si, %	
1	500	50	50	—	36,0	1,4	0,72	0,028	1,15	51
2	500	50	—	50	25,0	1,6	2	0,28	8,7	40
3	500	50	—	—	39	1,4	1,28	0,25	1,35	55
4	500	50	—	—	26	2,11	0,7	0,03	urme	55

Se observă că în șarjele în care s-a utilizat cuarțit, ca fondant, procentul de siliciu în regulus este foarte ridicat (8,7%). De asemenea, în ceea ce privește conținutul de crom, el este foarte variabil, și aceasta se explică prin temperatura de lucru ridicată și existența resturilor din materialele rămase în cuptor după șarjele elaborate de uzină, fapt verificat și în cazul șarjelor executate la uzina « Electroaparataj ».

Concluziile acestor încercări sînt următoarele:

1. Regulus-ul metalic rezultat se separă bine în cuptor și în oale de turnare; la sfîrșitul scurgerii șarjei din cuptor se observă scurgerea metalului avînd o culoare și o strălucire cu totul diferite de cele ale zgurei. În oală, separarea se face net, ea efectuîndu-se și mai bine la adăugarea de fondanți (carbonat de sodiu sau fluorină), care scad viscozitatea zgurei.

Ar fi recomandabil ca topirile să se efectueze în cuptoare electrice cu descărcarea pe la partea inferioară.

2. Compoziția feronichelului obținut este influențată de fondanții utilizați. Astfel, cînd în șarjă se adaugă siliciu, regulus-ul conține mult siliciu și carbon, iar în cazul cînd în șarjă se adaugă var, mergînd spre compoziția indicată în diagrama ternară SiO_2—MgO—CaO, regulus-ul conține siliciu și carbon în proporții foarte mici (în general, în limitele admise pentru oțelurile aliate).

3. Conținutul în nichel al feronichelului variază între 1,4 și 2,11%, datorită diluării sale cu resturi de metal rămase în cuptor.

În timpul topirilor s-a observat că randamentul de extragere a nichelului variază în funcție de modul în care a fost făcută reducerea și de condițiile în care s-a efectuat turnarea. S-au înregistrat variații în greutatea regulus-ului obținut, mergînd de la 25 la 39 kg.

4. Suprafața de decantare trebuie să fie cît mai mare, respectiv stratul de zgură cît mai subțire.

5. Consumul de energie este de 1 000—1 200 kWh pentru un kg de nichel, cu condiția uscării prealabile a materialului.

Lucrări efectuate la uzina « Electroaparataj »- București

În această uzină lucrările au fost efectuate într-un cuptor electric trifazat, avînd capacitatea de 1,5 t și diametrul de 1 500 mm. Deoarece la această uzină, în perioada cînd s-a început lucrul, cuptorul era nou căptușit și puțin solicitat, a existat posibilitatea ca o perioadă mai lungă de timp să se lucreze un număr de șarje neîntrerupt, astfel încît să se poată urmări mai bine randamentul de extragere a nichelului, cum și compoziția feronichelului obținut. Punerea în funcțiune a cuptorului s-a făcut prin formarea arcului între cei trei electrozi, cu ajutorul așezării între aceștia a unor capete de electrozi.

Încercările efectuate pot fi împărțite în trei perioade distincte, după modul în care s-a lucrat, în funcție de posibilitățile uzinei, și anume:

I. Perioada 22—24.I.1953, cînd s-au executat trei șarje — una după alta — în care atît randamentul de extracție cît și conținutul de nichel au crescut,

Tabela 5

Nr. crt.	Data	Feronichel, kg	Ni, %	Randament de extragere a nichelului, %
1	22.I.	9	5,11	28
2	23.I.	10	4,9	49
3	24.I.	20	4,11	82

datorită faptului că nu au fost introduse alte materiale. Vatra saturîndu-se în metal după prima și a doua șarjă, s-a realizat un regim asemănător celui din încercările semiindustriale, ceea ce se poate vedea în tabela 5.

II. Perioada 15—27.II.1953, în care s-a lucrat aproape neîntrerupt, însă după ce uzina efectuase o serie de topiri, cuptorul mai avînd deci resturi din aliajele care au fost elaborate.

Tabela 6

Nr. crt.	Data	Feronichel, kg	Ni, %	Randament de extragere a nichelului, %
4	15.II	15	2,82	42
5	18.II	17	3,56	60
6	19.II	18	3,87	70
7	26.II	15	4,24	70
8	26.II	13	3,6	50
9	27.II	21	3,8	80

Din datele prezentate în tabela 6 se observă cum conținutul în nichel și randamentul de extragere cresc continuu, prin eliminarea resturilor de metal nealiate existente anterior în vatra cuptorului și, totodată, prin saturarea vetrei cu material nou produs.

III. Perioada 24.III—29.IV.1953, cînd s-a lucrat alternativ cu uzina, obținîndu-se rezultate foarte

variabile, în funcție de modul cum fusese lăsat cuptorul de la operațiile anterioare. Un caz elocvent îl constituie — după cum se poate vedea din tabela 7 — șarja nr. 10, în care, deși s-au scos 250 kg metal, totuși randamentul de extragere a nichelului a rămas același, deoarece cuptorul nu fusese descărcat complet de fonta topită anterior (fonta nu era aliată cu nichel).

Deoarece în șarjele topite la uzinele « 23 August » s-a observat că adaosul de var determină obținerea unui feronichel fără siliciu, s-a mers pe acest tip de șarjă, cu care s-a obținut un aliaj în a cărui

Tabela 7

Nr. crt.	Data	Feronichel, kg	Ni, %	Randamentul de extragere a nichelului, %
10	28.III	250	0,3	75
11	23.IV	33	2,14	70
12	26.IV	50	1,4	70
13	27.IV	42	1,82	76

compoziție siliciul intră într-o proporție redusă (0,3—0,4%), iar cromul în proporție mai mică decît 50% din conținutul în nichel.

Concluziile încercărilor efectuate la uzina « Electroaparataj » sînt următoarele:

1. Compoziția șarjei (cu 10% var) permite obținerea unui feronichel cu un conținut de 3—4,5% Ni, bineînțeles cu condiția de a se lucra în mod curent cu același cuptor, astfel încît să nu intervină alte topiri cu materiale străine, care duc la scăderea conținutului în nichel la 3—2,5%, fapt observat și semnalat încă de la topirile efectuate la uzinele « 23 August ».

2. Conținutul în crom este de circa 50% din cel al conținutului în nichel, astfel încît poate corespunde calității unor foarte largi game de oțeluri aliate.

3. Conținutul în siliciu este sub 0,5%, din care — în procesul de retratare a feronichelului — se mai consumă o parte, astfel încît feronichelul obținut are conținutul în siliciu în limitele prescrise sau chiar mai puțin, ceea ce face uneori necesar, pentru obținerea unor anumite calități de oțel, un adaos de siliciu.

4. Conținutul în carbon este de 0,3—0,5%.

5. Descărcarea cuptorului se face în mod obișnuit. Dat fiind însă faptul că în momentul întreruperii arcului se produce o decantare rapidă, datorită marii diferențe de greutate specifică între metal și zgură (7,8 față de circa 3 g/cm^3), se impune ca descărcarea să se facă pe la fund.

În una dintre experiențele efectuate, în momentul turnării s-a găurit dopul care astupa orificiul de golire al oalei de turnare (oală obișnuită de turnat oțel) și tot materialul topit a curs în groapa din fața cuptorului. A doua zi, contrar așteptărilor, s-a putut scoate o placă metalică bine separată de zgură și în cantitate destul de mare, datorită tocmai faptului că grosimea stratului de zgură traversat de metal a fost mică.

6. În vederea unei bune separări, se poate adăuga carbonat de sodiu sau fluorină în cantități mici (circa 14% din șarjă) pentru a micșora viscozitatea zgurei.

7. Lucrările efectuate în mic, în laborator, se reproduc și în încercările efectuate în cuptoare industriale.

Topirea pentru obținerea unui oțel aliat

Toate lucrările efectuate pînă în prezent au avut drept scop determinarea unor factori în procesul de obținere a feronichelului din serpentinele din R.P.R. și, totodată, strîngerea unei cantități mai mari de aliaj pentru a efectua o șarjă din care să rezulte un oțel special, de tipul oțelului de construcții.

Cantitatea finală de material obținut a fost de circa 700 kg, cu un conținut mediu de: 2% Ni; 1% Cr; 0,3% Si; 0,5% C, material cu care s-a trecut la elaborarea unui oțel de tipul 35 CH 15, cu următoarea compoziție: 1,2—1,7% Ni; 0,2—0,5% Cr; 0,4—0,8% Mn; 0,35% Si și 0,4—0,5% C. Pentru aceasta s-a mai adăugat o cantitate de circa 300 kg fier și dezoxidanți (mangan și ferosiliciu), cum și fondanții necesari pentru formarea zgurei — var și fluorină (modul de lucru obișnuit la o șarjă de oțel).

După un mers normal al cuptorului, s-a obținut o cantitate de circa 1 000 kg de oțel de compoziția: 1,3% Ni; 0,65% Cr; 0,71% Mn; 0,31% Si; 0,35% C, compoziție care se încadrează în limitele prevăzute de STAS pentru tipul de oțel 35 CH 15.

Nichelul și cromul necesare alierii oțelului au provenit din serpentine.

Considerații tehnico-economice

Un calcul tehnico-economic este greu de făcut dacă nu se cunosc posibilitățile de valorificare a tuturor produselor și subproduselor.

La topirea unei tone de serpentină rezultă — în medie — următoarele produse: 70 kg de feronichel cu: 2% Ni și 1% Cr (1,4 kg Ni și 0,6 kg Cr) și 900 kg de zgură cu: ~ 42% SiO_2; 40% MgO; ~5% FeO; ~ 10% CaO; 3% Al_2O_3, care are o temperatură ridicată de topire (~ 1 400°C) și poate fi turnată sub formă de cărămizi de construcție. Valoarea acestor materiale depinde, în mare măsură, de posibilitățile de valorificare a lor.

Deoarece o întreprindere care ar prelucra zilnic 1 000 t de serpentine ar avea un înalt grad de automatizare, manopera și investițiile aferente nu ar greva atît de mult asupra prețului de cost al produselor, astfel încît s-ar putea ajunge la o situație care ar face rentabilă o astfel de producție. Un calcul similar pentru producerea feronichelului din fracțiunea magnetică ar arăta avantaje mai mari la prelucrarea acesteia, însă ar prezenta totodată dezavantajul că cea mai mare parte din nichel ar rămîne blocat în serpentină. Este posibil ca la început, în cazul în care s-ar face o exploatare a zăcămîntului în vederea folosirii serpentinei pentru producerea refractarelor, să fie extrasă numai fracțiunea magnetică (~ 50% Fe_2O_3 și 0,3% Ni), care ar putea fi foarte ușor prelucrată în instalațiile existente.

Concluzii

Lucrările efectuate indică posibilitatea utilizării serpentinelor existente în cantități mari în țara noastră, pentru producerea oțelurilor cu nichel, cu conținuturi de la 1,5% pînă la 6—7% Ni.

Datele obținute arată următoarele:

I. Pe baza încercărilor efectuate în laborator și a celor de la uzina « Carbochim » rezultă că se poate obține și utiliza o fracțiune magnetică care conține 38—40% Fe și ~ 0,3% Ni.

Aceasta este constituită dintr-un minereu de fier, care după aglomerare se poate topi direct în cuptorul înalt sau în cuptoare electrice.

Fracțiunea reprezintă 5—8% din serpentina brută.

Dacă se exploatează 1 000 t serpentină pe zi, se pot obține 50—80 t fracțiune magnetică, care după topire vor da circa 15—20 t de fontă conținînd 1—1,5% Ni, adică 150—300 kg Ni/zi (6 000 t de feronichel/zi).

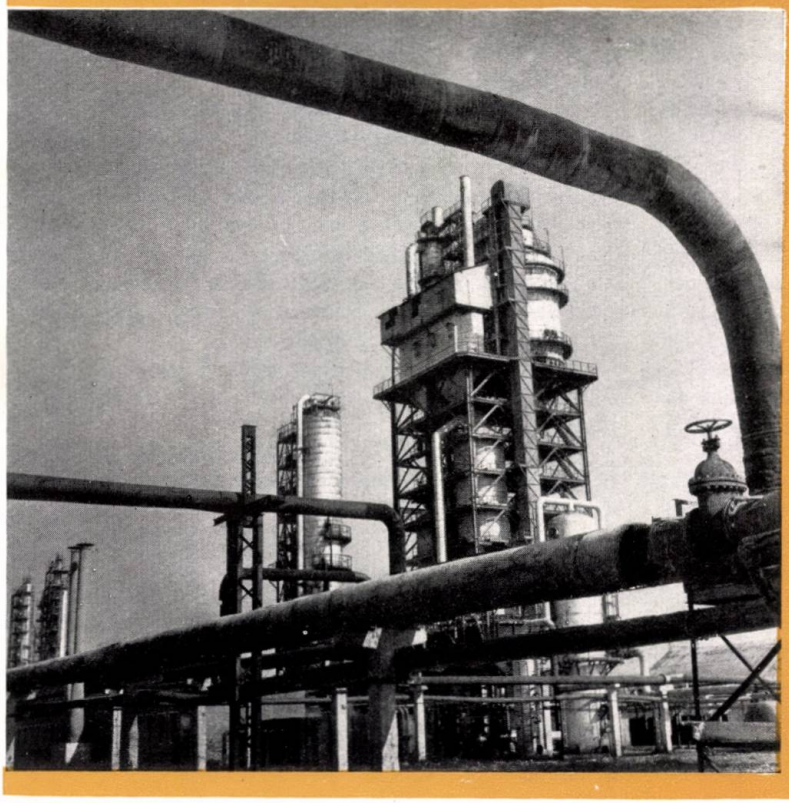
II. Fracțiunea nemagnetică se poate trata pe cale electrometalurgică, așa cum s-a procedat în încercările cu serpentina brută la uzinele « 23 August » și « Electroaparataj », obținîndu-se un feronichel cu conținut de 5—7% Ni, care ulterior se poate dilua la concentrația dorită. Se consumă circa 1 000—1 200 kWh pentru un kg de nichel și 10—20 kg electrozi, sau, raportat pe kg de feronichel cu 1,5% Ni, se consumă 12—14 kWh și 0,14—0,2 kg electrozi.

III. Serpentina brută se poate topi în cuptorul electric pentru obținerea feronichelului cu un conținut de 3—4% Ni, utilizînd ca fondant varul. Consumul de energie electrică, raportat la unitatea de produs, este mai redus decît cel realizat în cazul fracțiunii nemagnetice, 800—1 000 kWh/kg de nichel.

Rămîne de rezolvat problema consumului mare de energie electrică sau a folosirii în locul ei a unui combustibil care să revină mai ieftin. S-a constatat că o uscare accentuată și o preîncălzire a materialului înainte de încărcare în cuptor, cu un combustibil obișnuit, ar putea reduce consumul de energie electrică cu circa 20%.

Bibliografie

1. Brodman, D. Extragerea ca feronichel a nichelului din serpentinele din R.P.R. Nota I. În: Rev. Chim. nr. 7, 1961, p. 379—386.
2. Teidler, A. A. Metalurghia nikelia. Metalurghizdat, Moscova, 1947.
3. Sahov, G. A. Țvetnaia metalurghia — Zbornik rabot Instituta țvetmet i zolota im. Kalinina, Metalurghizdat, Moscova, 1946.
4. Smirnov, N. N. Metalurghia medi i nikelia. Metalurghizdat, Moscova, 1950.
5. Müller, M. R. Versuche zur Verwertung serpentininscher Gesteine für die Nickelgewinnung. V. T., Berlin, 1951, p. 27—30.



Un aspect al Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești.

Fr. Gotthard şi I. Minea

Separarea metil-ciclopentanului din benzină prin rectificare

II. Cercetări de separare în regim continuu

În prima parte a acestei lucrări au fost discutate unele observaţii privind influenţa benzenului asupra separării metil-ciclopentanului din amestecuri conţinînd benzen şi bogate în hexan normal, pe baza unor rectificări în regim discontinuu, efectuate cu scopul determinării randamentului cu care se separă metil-ciclopentanul prin rectificare în funcţie de compoziţia amestecului iniţial [5]. Neconcordanţa datelor obţinute cu datele recente asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului *n*-hexan — benzen, publicate de H. S. Myers [10], a dus la reluarea studiului acestui echilibru, la confirmarea experimentală a existenţei azeotropului *n*-hexan — benzen la presiunea normală şi la verificarea datelor de echilibru pe calea rectificărilor într-o coloană eficace [6, 7].

Separarea fracţiunilor metil-ciclopentanice din benzină a fost studiată de către unul dintre autori în cadrul Institutului de cercetări chimice [4] în cadrul experienţelor de separare a ciclohexanului din benzine conţinînd 3—8% benzen, prin rectificare, cele două hidrocarburi formînd componenţii principali a două fracţiuni vecine din intervalul de distilare 60—90°C al acestora. Separarea unor fracţiuni metil-ciclopentanice a fost efectuată apoi, de asemenea în cadrul unei scheme de separare a ciclohexanului din benzină, şi în instalaţia de la Doiceşti a Institutului « Petrochim », pornind însă de la o benzină dezaromatizată [2, 9].

În prezenta lucrare sînt redate, sub o formă succintă, unele dintre rezultatele cercetării unui proces continuu de separare prin rectificare a fracţiunilor metil-ciclopentanice izomerizabile pornind de la benzine nedezaromatizate, cu un conţinut oarecare de benzen *, incluzînd operaţia de izomerizare şi de recuperare a metil-ciclopentanului neizomerizat. Consideraţiile care au determinat efectuarea acestor cercetări au fost următoarele:

1. Conţinutul de benzen între 4 şi 20% al benzinelor romîneşti distilînd în intervalul 65—95°C [4, 9].

2. Prezenţa benzenului influenţează în mare măsură schema de separare a hidrocarburilor din acest interval de distilare, prin compoziţia fracţiunilor înguste, separarea lor fiind totuşi posibilă în anumite condiţii şi prin rectificare simplă [4].

3. Posibilitatea recuperării metil-ciclopentanului neizomerizat, de asemenea, prin rectificare simplă

* Lucrarea de faţă este numai un rezumat al vastului material experimental expus detaliat în lucrările institutelor ICECHIM şi PETROCHIM din 1955, respectiv 1960, privind influenţa benzenului asupra separării naftenelor cu şase atomi de carbon.

din produsele izomerizării fracțiunii metil-ciclopentanice.

De obicei schema optimă de separare și condițiile optime de separare se pot prevedea, chiar în cazul amestecurilor multicomponente, din datele complete asupra echilibrelor lichid-vapori ale amestecurilor respective. În cazul amestecurilor de hidrocarburi cu șase atomi de carbon, amestec multiplu care trebuie descompus prin rectificare în mai multe fracțiuni, datele asupra echilibrelor lichid-vapori sînt incomplete și nesigure, cercetarea experimentală a fazelor procesului de separare prin rectificare fiind deci obligatorie. Fazele de separare ale procesului tehnologic fiind interdependente, cercetarea fazelor procesului tehnologic trebuie precedată de cercetarea principială a schemei generale de separare, pornind de la:

— concluziile generale care se pot trage din datele fundamentale existente;

— compoziția probabilă a materiei prime.

Această cercetare principială a schemei trebuie să ducă la concluzii cu caracter de ipoteză, care urmează să fie verificate experimental, în privința următoarelor date:

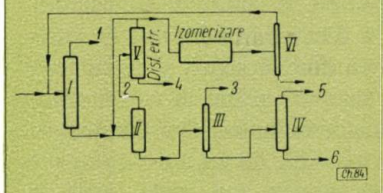
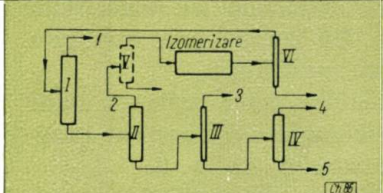
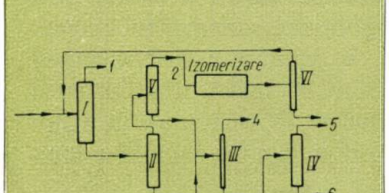
a) Numărul minim de operații necesare pentru obținerea fracțiunilor dorite.

b) Succesiunea operațiilor de separare (fluxul tehnologic).

c) Delimitarea condițiilor de lucru care trebuie cercetate experimental în diferite faze de separare pentru obținerea randamentelor maxime la consum minim de energie și la compoziția dorită (dată) a fracțiunilor.

În această primă aproximație se neglijează efectele separărilor incomplete dintre componenții de separare (hidrocarburi sau amestecuri de hidrocarburi neseparabile prin rectificare simplă în condiții realizabile industrial), deoarece nu se pune deocamdată problema găsirii valorii numerice a randamentelor. Dar, după cum se știe, întrepătrunderile de fracțiuni sînt determinate de condițiile de lucru și nu pot schimba nici numărul sau compoziția fracțiunilor independente și nici succesiunea volatilităților în cazul unei compoziții date a amestecului rectificat.

Fig. 1. Formarea componenților de separare și soluțiile separării metil-ciclopentanului și ciclohexanului din benzină în funcție de concentrația benzenului în benzină.

Cazul	Benzen în benzină 60—95°C, % g	Amestecuri formînd componenți de separare		Fluxul tehnologic	Numărul componenților	Numărul separărilor
		în benzina inițială	prin modificările provocate de schemă			
A	>7	*i*-hexani + *n*-hexan *n*-hexan + metil-ciclopentan + benzen dimetil-pentani + benzen ciclohexan + benzen ciclohexan trimetil-butani dimetil-ciclopentani metil-hexani	*1:* *i*-hexan + *n*-hexan *2:* *n*-hexan, metil-ciclopentan + benzen *3:* benzen + dimetil-pentan (ciclohexan) *4:* benzen *5:* ciclohexan trimetil-butani *6:* dimetil-ciclopentani metil-hexani		6	5
B	4—7	*1:* *i*-hexani + *n*-hexan *2:* *n*-hexan, metil-ciclopentan + benzen *3:* dimetil-pentani + benzen (ciclohexan + benzen) *4:* ciclohexan trimetil-butani *5:* dimetil-ciclopentani metil-hexani			5	4
C	<4	*i*-hexani + *n*-hexan *n*-hexan, metil-ciclopentan + benzen dimetil-pentani ciclohexan trimetil-butani dimetil-ciclopentani metil-hexani	*1:* *i*-hexani + *n*-hexan *2:* *n*-hexan + metil-ciclopentan (+benzen) *3:* benzen *4:* dimetil-pentani + benzen (ciclohexan + benzen) *5:* ciclohexan (dimetil-pentani) trimetil-butani *6:* dimetil-ciclopentani metil-hexani		6	5

Datele fundamentale asupra proprietăților hidrocarburilor și azeotropilor acestora din limitele punctelor de fierbere 60—95°C arată gruparea hidrocarburilor pe fracțiuni restrînse și succesiunea volatilităților acestora în funcție de compoziția amestecului, în special în funcție de concentrația benzenului din amestec. Aceste date au fost analizate într-o lucrare anterioară [4]. În funcție de concentrația crescîndă a benzenului, acesta apare ca azeotrop cu hexanul normal, cu metil-ciclopentanul, apoi cu dimetilpentanii și cu ciclohexanul, în această ordine crescătoare a punctelor de fierbere a azeotropilor benzenului cu celelalte hidrocarburi. Fracțiunile distincte care conțin minimul de impurități alături de naftene, și conțin în schimb naftenele căutate în întregime, sînt redate, în cele trei cazuri principale ale concentrației benzenului din punctul de vedere al separării ciclohexanului, în figura 1. Din această figură rezultă că operațiile de separare a fracțiunii metil-ciclopentanice sînt operațiile de pregătire a separării fracțiunii ciclohexanice prin rectificare continuă.

În alcătuirea schemei tehnologice de separare a concentratelor metil-ciclopentanice trebuie să se țină seamă, deci, atît de influența benzenului în separările din fazele tehnologice pregătitoare, cît și de existența unei concentrații optime a benzenului în faza principală de separare a ciclohexanului. Această concentrație optimă corespunde cazului *B* din figura 1, în care se obțin randamentul și concentrația optimă de ciclohexan, această hidrocarbură fiind în cazul *B* component de separare (poate fi eliberat de impuritățile izo-heptanice, care distilă azeotrop cu benzenul [15] și care la rîndul lui nu distilă ca azeotrop cu ciclohexanul, nefiind în cantitate suficientă). Îndepărtarea succesivă a fracțiunilor înguste în ordinea volatilităților acestora duce, desigur, și în cazurile *A* și *C* ale compoziției materiei prime la concentrate ciclohexanice și metil-ciclopentanice, dar acestea se vor putea separa, în consecință, fie cu un randament mai mic, fie cu o concentrație mai mică decît în cazul optim *B*.

Pentru separarea ciclohexanului cu randamente și concentrații maxime din benzină prin rectificare există, deci, practic trei posibilități:

1. Selecționarea materiilor prime pentru a folosi în scopul separării ciclohexanului din benzină amestecuri corespunzătoare cazului optim *B*.

2. Prelucrarea benzinelor neselecționate într-o schemă tehnologică alcătuită pentru a aduce, prin fazele de separare pregătitoare, compoziția alimentării în faza principală de separare a ciclohexanului în situația cazului optim *B*, adică transformarea ciclohexanului în component de separare prin adaptarea schemei în interiorul ei la orice variație a compoziției materiei prime.

3. Prelucrarea benzinelor neselecționate separînd fracțiuni restrînse printr-o succesiune de rectificări, fracțiuni a căror compoziție este determinată de compoziția materiei prime în modul arătat anterior, și separarea naftenelor cu șase atomi de carbon din concentratele astfel obținute prin operații suplimentare (dezaromatizări, deparafinări prin distilare extractivă ș.a.)

Desigur, prima soluție este cea mai simplă și mai avantajoasă, dacă există posibilitatea selecționării benzinelor în acest scop. O asemenea selecționare nu prezintă dificultăți în cazul unei producții la scară mică sau al producerii experimentale a ciclohexanului, dar nu poate fi realizată în mod rentabil pe scară industrială din următoarele motive:

— benzinele noastre conțin în medie mai mult benzen în fracțiunea 60—95°C decît concentrația care corespunde cazului optim *B* [9];

— fracțiunile hexanice vor fi folosite din ce în ce mai mult în procese petrochimice mai avantajoase în viitorul apropiat.

În ceea ce privește alegerea dintre cele două variante de folosire a benzinei neselecționate, separarea naftenelor în operații suplimentare din fracțiunile brute prezintă dezavantajele care rezultă din schimbările mari în compoziția fracțiunilor brute la schimbări relativ mici în compoziția materiilor prime. Astfel, fracțiunea metil-ciclopentanică poate să conțină 1—15% benzen, iar fracțiunea ciclohexanică 1—50% benzen, dacă concentrația benzenului din materia primă crește de la 2 la 9%. Aceasta duce chiar la variații structurale ale unei scheme tehnologice bazate pe principiul expus la punctul *3*, la schimbarea destinației unor faze (dezaromatizare în loc de deparafinare etc.) sau suprimarea unei faze de separare și înlocuirea ei cu altă operație tehnologică, ceea ce nu poate fi realizat în condiții acceptabile pe scară industrială.

Din aceste motive autorii au ales de la început în studiul efectuat varianta a doua, căutînd soluții pentru adaptarea schemei tehnologice la variațiile compoziției materiei prime, respectiv pentru aducerea acesteia la cazul *B*, optim din punctul de vedere al separării ciclohexanului, prin modificarea condițiilor de lucru în operațiile pregătitoare ale separării fracțiunii ciclohexanice, adică în operațiile de separare a fracțiunii metil-ciclopentanice.

În general, consumul minim de energie, în cadrul oricărui proces de separare a unui număr de n fracțiuni dintr-un amestec multicomponent prin rectificare se realizează printr-un număr de $n-1$ operații de rectificare, care îndepărtează succesiv fracțiunile înguste din amestec în ordinea volatilității acestora. În alcătuirea schemei generale de separare a fracțiunii metil-ciclopentanice din benzină prin rectificare au fost folosite, în afară de acest principiu general cunoscut, două mijloace, aplicate în concordanță cu cele expuse anterior în cazul nostru concret, pentru obținerea consumului minim de energie și realizarea randamentelor și concentrațiilor

maxime și independente de compoziția materiei prime, și anume:

A. Efectuarea unora dintre fazele de separare cu randament micșorat în componentul dorit față de randamentul final în fracțiunea grea a rectificării respective, recirculînd pierderile locale din distilat prin fluxul tehnologic, ceea ce permite folosirea unui raport de reflux mai mic.

B. Modificarea compoziției de alimentare a unor faze de separare (a fracțiunii metil-ciclopentanice) în vederea realizării compoziției optime *(B)*, independent de compoziția materiei prime, de asemenea, prin recircularea unor fracțiuni care rezultă din fluxul tehnologic.

Numărul fracțiunilor distincte în cele trei cazuri principale ale compoziției materiei prime *A*, *B* și *C* rezultă, de asemenea, în modul arătat, din figura 1.

În cazul *B*, optim, schema tehnologică trebuie să separe cinci fracțiuni distincte, deci trebuie să separe aceste fracțiuni în (cel puțin) patru operații de rectificare continuă. În cazurile *A* și *C* componenții se grupează în șase fracțiuni distincte; sînt necesare deci cinci operații, adică o operație în plus față de cele patru din cazul *B*, operație din care trebuie să rezulte benzen (figura 1), deci trebuie să fie o dezaromatizare. Pentru a preveni impurificarea ciclohexanului produs prin izomerizarea metil-ciclopentanului cu benzenul care distilă azeotrop cu acesta, datorită consumării pe cale chimică a metil-ciclopentanului, dezaromatizarea trebuie aplicată fracțiunii metil-ciclopentanice. În afară de această operație, mai este necesară și o operație de separare a ciclohexanului din produsele de izomerizare a fracțiunii metil-ciclopentanice dacă se urmărește obținerea ciclohexanului produs în acest mod, separat de ciclohexanul preexistent în benzină. Din cele expuse rezultă succesiunea operațiilor de separare, așa cum este redată și în figura 1, care indică și schimbările survenite în operarea fazelor de separare în funcție de concentrația benzenului din materia primă, în scopul realizării compoziției optime *B* în operația principală de separare a ciclohexanului. Astfel, în cazul *A* al compoziției materiei prime, se recirculă o parte a fracțiunii metil-ciclopentanice dezaromatizate în alimentarea operației de separare a concentratului metil-ciclopentanic *(II)*, în cantitate suficientă pentru distilarea azeotropă a excesului de benzen din reziduul operației *(II)* pînă la concentrația optimă *B*. În cazul *C* se recirculă benzen din operația de dezaromatizare *(V)* a fracțiunii metil-ciclopentanice în alimentarea operației de separare a fracțiunii dimetil-pentanice, în cantitate suficientă pentru distilarea azeotropă cu dimetil-pentanii.

În concluzie, modificarea compoziției fracțiunilor restrînse în vederea realizării randamentelor și concentrațiilor maxime din cazul *B* a fost aplicată după alcătuirea schemei tehnologice pentru cazul optim *B*, fixat ca scop, cu un număr de operații corespunzător cazului general al compoziției materiei prime; numărul în plus de operații față de cazul optim produce fracțiunile suplimentare față de cazul *B* (benzen) din fracțiunile produse de acea schemă, și anume din acea fracțiune în care o asemenea separare se impune din alte motive.

Operațiile de separare care pot fi efectuate cu randament micșorat în ciclohexan față de cel final dorit sînt operațiile *(II)* de separare a fracțiunii metil-ciclopentanice și *(VI)* de separare a ciclohexanului de izomerizare, deoarece distilatele acestora se pot recircula în proces, deci din acestea se poate recupera ciclohexanul pierdut local prin distilat.

Compoziția probabilă a materiei prime în fracțiunea 60—90°C a acesteia rezultă din concordanța satisfăcătoare a compoziției unor probe luate în intervale de timp mai lungi din benzina 60—90°C, rezultată dintr-un amestec de țițeiuri, cu compoziția unor probe reprezentative [9] și cu raportul dintre componenții principali în țițeiuri analizate în străinătate [13, 14]. Compoziția probabilă este redată în tabela 1. Este de remarcat faptul că în probele de benzină obținute din țițeiuri reprezentative s-au găsit variații mari în concentrația benzenului, între 3 și 20% [2], adică tocmai în concentrația componentului care produce schimbările arătate în compoziția fracțiunilor înguste ale benzinei.

Tabela 1

COMPOZIȚIA UNOR BENZINE CU LIMITA DE DISTILARE 60—90°C COMPOZIȚIA MATERIILOR PRIME FOLOSITE ÎN EXPERIENȚE ȘI COMPOZIȚIA PROBABILĂ MEDIE A ACESTEI BENZINE (% mol)

Hidrocarburile din amestec	Benzine 60—90°C de la rafinăria 2		Materiile prime folosite în experiențe			Compoziția probabilă	Compoziția folosită în calcul	Notații figurile 2—4
	A (1955)	*B* (1960)	1	2	3			
Pentani și *i*-hexani	23,6	26,3	10,7	23,3	26,5	40	35	*i*-hx
n-hexan	22,4	14,5	12,5	13,0	10,3			*n*-hx
Metil-ciclopentan	12,0	16,0	10,6	12,7	13,5	15	15	mcp
Ciclohexan	13,7	14,9	15,1	13,6	16,2	15	15	ch
2,4- și 2,2-dimetil-pentani	2,5	2,3	1,3	2,1	1,1	2,5		*i*-hp-l
2,2,3-trimetil-butan								
Benzen	9,0	2,0	9,0	4,5	4,2	6,0	35	b
Hidrocarburi cu p.f. peste 81°C	16,8	24,0	40,8	30,8	28,2	21,5		> ch

Cercetarea experimentală a fazelor de separare individuale și a schemei generale în regim continuu, în condițiile delimitate prin cercetarea principială a schemei, a fost efectuată pe mai multe probe de

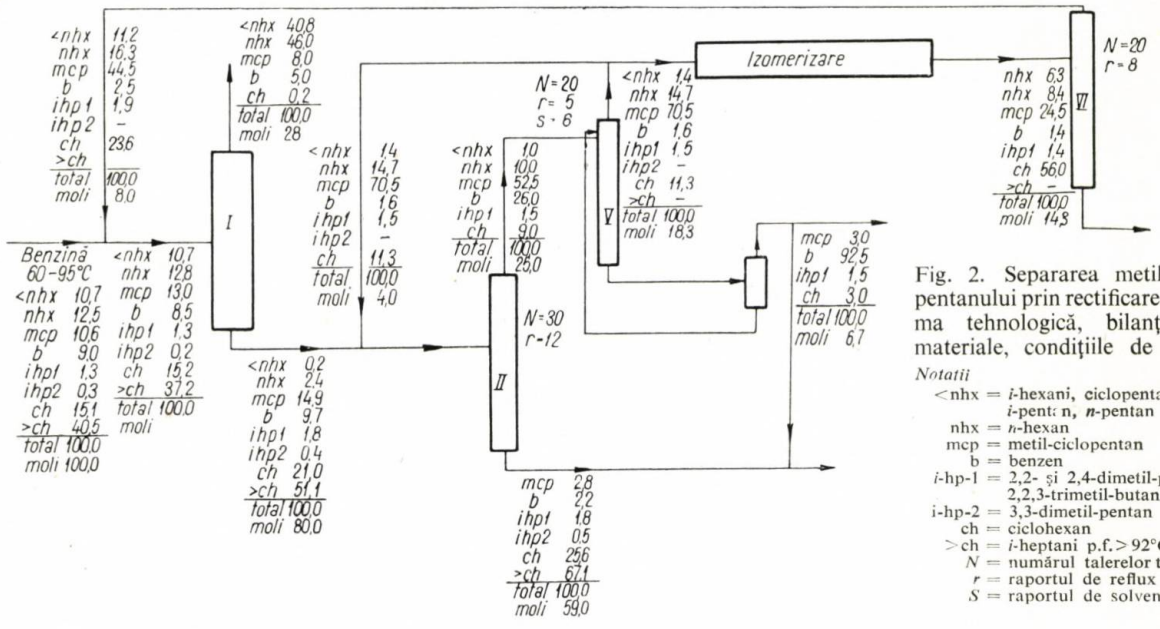


Fig. 2. Separarea metil-ciclopentanului prin rectificare. Schema tehnologică, bilanțul de materiale, condițiile de lucru.

Notații

<nhx = *i*-hexani, ciclopentan, *i*-pentan, *n*-pentan
nhx = *n*-hexan
mcp = metil-ciclopentan
b = benzen
i-hp-1 = 2,2- și 2,4-dimetil-pentani, 2,2,3-trimetil-butan
i-hp-2 = 3,3-dimetil-pentan
ch = ciclohexan
>ch = *i*-heptani p.f. > 92°C
N = numărul talerelor teoretice
r = raportul de reflux
S = raportul de solvent

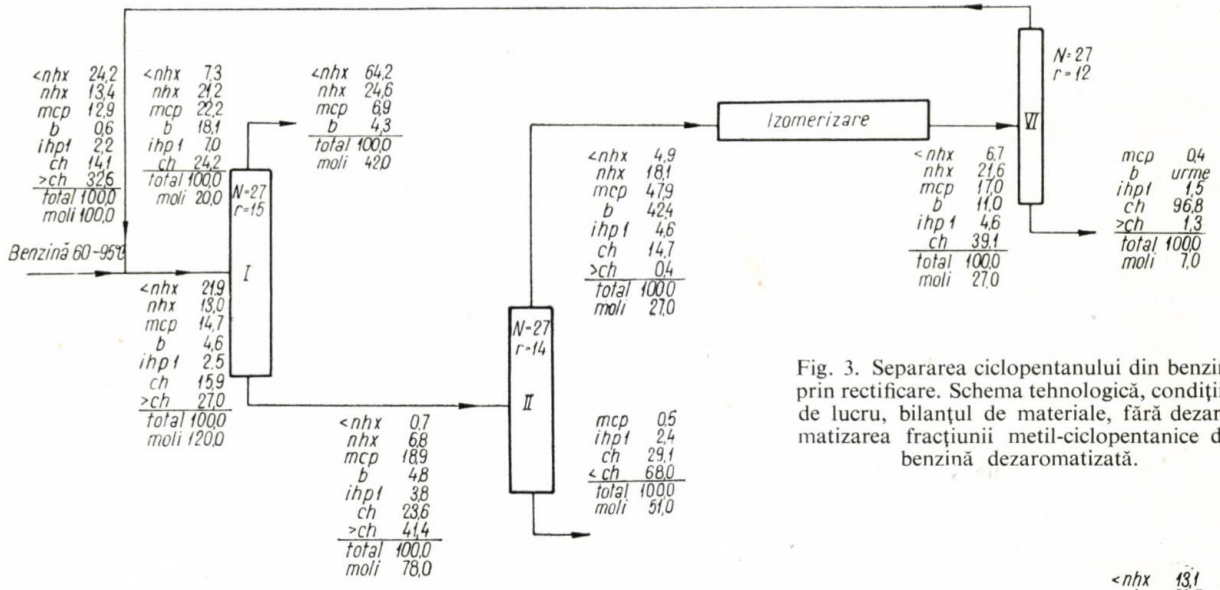


Fig. 3. Separarea ciclopentanului din benzină prin rectificare. Schema tehnologică, condițiile de lucru, bilanțul de materiale, fără dezaromatizarea fracțiunii metil-ciclopentanice din benzină dezaromatizată.

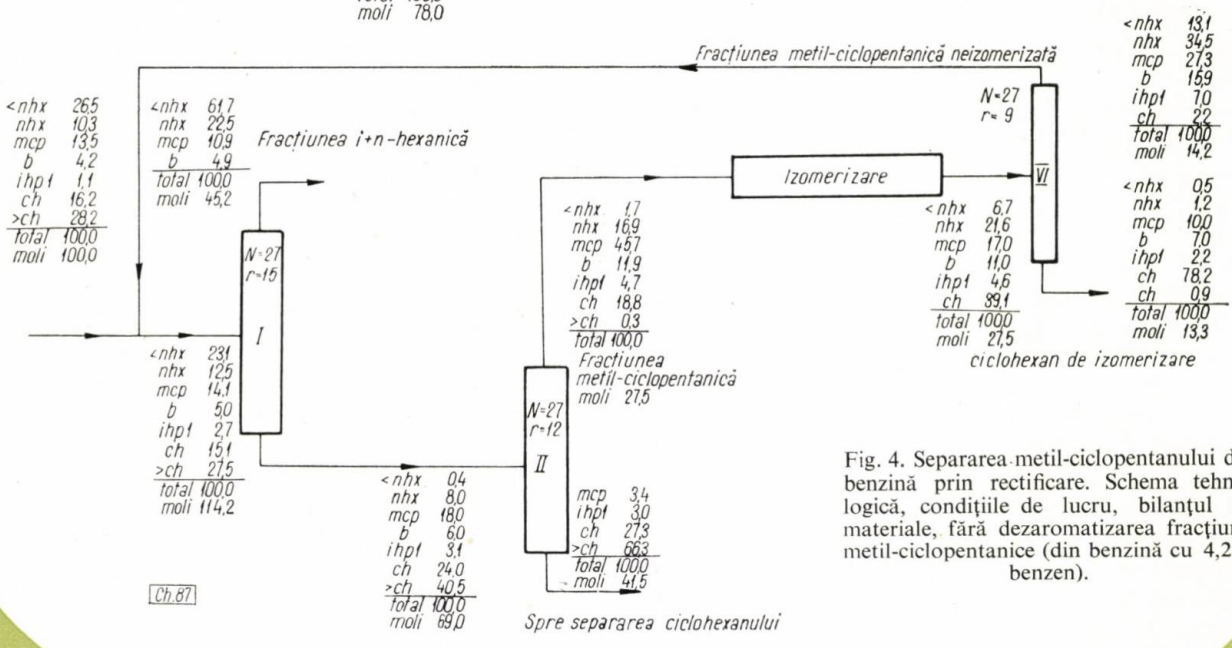


Fig. 4. Separarea metil-ciclopentanului din benzină prin rectificare. Schema tehnologică, condițiile de lucru, bilanțul de materiale, fără dezaromatizarea fracțiunii metil-ciclopentanice (din benzină cu 4,2% benzen).

benzină cu limite de fierbere 60—90°C, în scopul verificării ipotezelor deduse prin cercetarea principială a schemei și în scopul precizării condițiilor de operare. Separările au fost efectuate într-o instalație descrisă într-o lucrare anterioară [3]. Materiile prime ale experimentării și fracțiunile separate au fost analizate pe componenți, folosind un cromatograf cu înregistrare diferențială și detecție radioactivă tip PYE, ceea ce permite obținerea unor erori mai mici de 1% în valoare relativă [12]. Eficacitatea instalației de rectificare, determinată față de amestecul tetraclorură de carbon-benzen, a fost echivalentă cu 27 talere teoretice [1]. Raportul de reflux s-a măsurat cu o eroare relativă de sub 4% cu ajutorul dispozitivului descris în lucrarea publicată anterior [3]. Una dintre variantele cercetate în regim continuu în condițiile apropiate de cele optime este redată în figura 2 sub forma bilanțului de materiale pe componenți. Materia primă a acestei încercări conține 9% benzen. În scopul comparării acestei scheme cu alte scheme în care se evită unele din prevederile studiului principial al schemelor tehnologice, redăm în figurile 3 și 4 variante în care se prelucrează benzine parțial sau practic total dezaromatizate. Din aceste figuri se observă că, dacă se omite dezaromatizarea fracțiunii metil-ciclopentanice, în cazul benzinei practic total dezaromatizate, cantitatea mică de benzen care intră cu materia primă, dacă nu părăsește sistemul printr-una din fracțiunile ciclohexanice (și nu-l poate părăsi deoarece distilă azeotrop cu alți componenți din amestec), trebuie să se aglomereze în sistem pînă la concentrația la care poate ieși împreună cu fracțiunile izo- și normal-hexanice. În cazul benzinei care conține 4,2% benzen, nedezaromatizarea fracțiunii metil-ciclopentanice duce la impurificarea ciclohexanului de izomerizare. Aceste rezultate și multe altele se pot însă prevedea înainte de experimentare, din studiul principial al schemelor tehnologice posibile.

Din prelucrarea materialului experimental a rezultat, de asemenea, că separarea metil-ciclopentanului de ciclohexan poate fi calculată cu suficientă exactitate în anumite intervale de concentrație (în domeniul concentrațiilor cercetate) aplicînd metoda analitică cunoscută (relațiile Fenske și diagrama Gilliland [11]), în care volatilitatea relativă a metil-ciclopentanului față de volatilitatea ciclohexanului se consideră a fi constantă și egală cu 1;26. De asemenea, prin aceeași metodă poate fi calculată și separarea 3-metil-pentanului de *n*-hexan cu volatilitatea relativă 1,18 și separarea hexanilor de metil-ciclopentan, folosind volatilitatea relativă constantă 1,20. Nu au fost executate două variante pe aceeași materie primă, care să se deosebească exclusiv prin diferența în randamentele locale de separare a ciclohexanului, în operațiile de separare *II* și *VI*, deoarece nici în acest caz nu ar fi putut fi deduse prin măsurători diferențele de consum caloric ca efect al reducerii rezultate în raportul de reflux pe pilotul de laborator. Totuși, pentru ilustrarea efectului micșorării randamentului local asupra consumului total de căldură, au fost calculate separările și bilanțul de materiale în două cazuri, care se deosebesc numai prin aceste randamente locale în operațiile *II* și *VI*, pornind de la materia primă probabilă, a cărei analiză este redată în ultima coloană a tabelei 1. În acest calcul comparativ au fost folosite volatilitățile relative arătate anterior, rezultate din determinările experimentale. Deși un asemenea calcul nu poate da valori absolute exacte, din cauza ipotezelor simplificatoare care au fost admise, rezultatul permite totuși aprecierea comparativă a efectului recirculării asupra consumului total de căldură. Astfel, recirculînd 20% din ciclohexanul alimentat în operația *VI* (fig. 2), rezultă o economie de căldură de peste 20% în operațiile *II* și *VI* față de ansamblul operațiilor *I—VI*, în cazul separării complete a ciclohexanului (cu randamentul final dorit) fără recirculare.

Concluzii

1. Cercetarea schemelor de separare pentru obținerea concentratelor metil-ciclopentanice izomerizabile a dus la verificarea experimentală a două metode prin care se realizează separarea componenților principali din amestecuri multiple cu randamente și concentrații maxime, independent de compoziția materiei prime, și anume:

a) Modificarea compoziției alimentării operațiilor principale de separare prin recircularea unor fracțiuni (conținînd componenți care schimbă compoziția fracțiunilor înguste ale alimentării), în așa fel încît componentul căutat devine component de separare (hidrocarbură practic pură sau impurificată cu un minim posibil de alte hidrocarburi care nu pot fi separate prin rectificare simplă).

b) Realizarea unor separări intermediare cu randament micșorat în componentul principal și recircularea pierderilor locale de component principal în fluxul tehnologic.

Aplicarea metodei de separare menționate la obținerea concentratelor metil-ciclopentanice izomerizabile și a ciclohexanului din benzină permite realizarea separării acestor naftene în regim continuu cu randamente (de 80—90% față de naftenele cu șase atomi de carbon din materia primă) maxime la un consum de căldură dat și concentrații (80% din ciclohexanul preexistent și 98% din produsul de izomerizare al fracțiunii metil-ciclopentanice în modul cel mai economic) care nu depind de compoziția materiei prime, căreia i se adaptează în interiorul schemei prin modificarea condițiilor de operare în fazele tehnologice pregătitoare ale separării ciclohexanului. Aplicarea metodei de separare *b* din acest proces permite obținerea simultană a consumului minim de căldură pe unitatea de ciclohexan care rezultă. Realizînd concentrația maximă și randamentul maxim posibil la un consum dat de căldură,

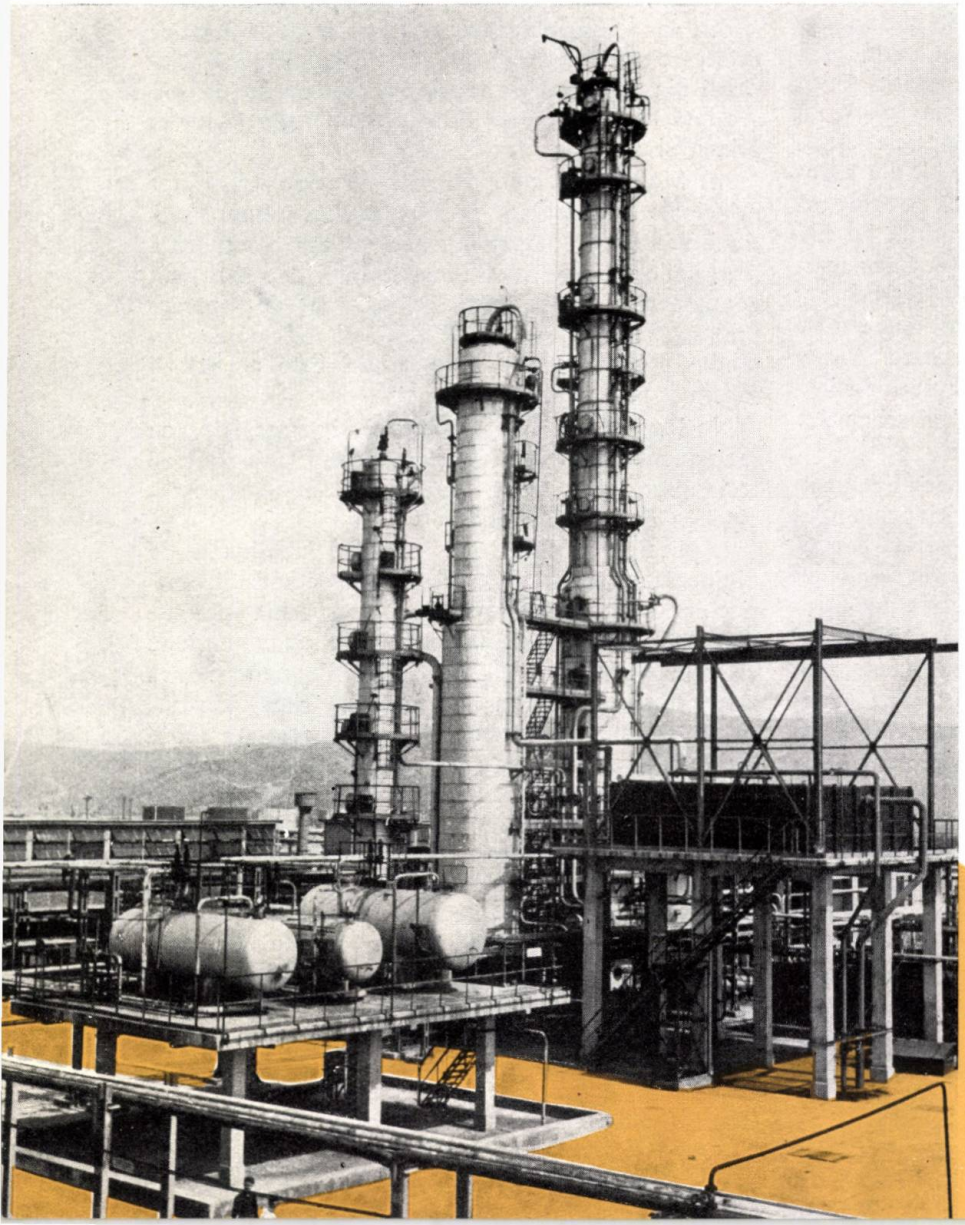
respectiv consum minim de căldură la concentrații și randamente date, procesul dedus prin analiza principială a schemelor tehnologice posibile poate fi considerat ca fiind procesul cel mai favorabil de separare a ciclohexanului din benzină prin rectificare.

2. Modificarea compoziției fracțiunilor înguste care se separă din benzinele 60—95°C prin rectificare, folosind recirculări de fracțiuni, este de fapt o aplicare a distilării cu adaos de component, cu deosebirea că în acest caz componentul care modifică volatilitatea celorlalți componenți din amestec este chiar unul din componenții materiei prime (benzenul sau metilciclopentanul).

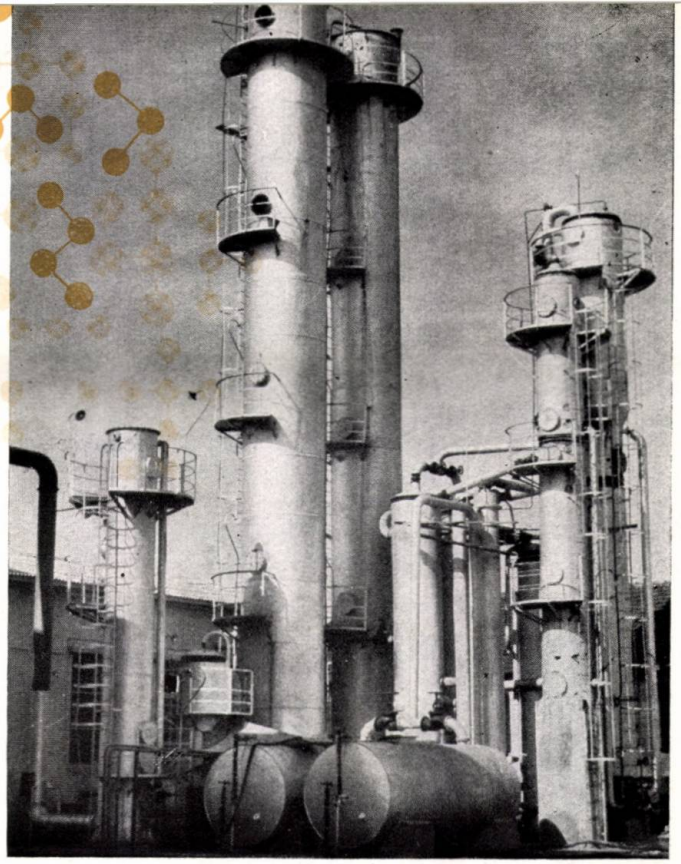
Mulțumim cu această ocazie tov. prof. Em. A. Bratu pentru interesul neobosit cu care a urmărit și îndrumat lucrările noastre și colectivului condus de dr. A. Pop pentru pregătirea metodelor analitice și efectuarea numeroaselor analize necesare.

Bibliografie

1. Chahvekilian, E. Contributions à l'étude de la rectification et de l'échange de matière entre phases liquide et vapeur. In: Rev. Inst. Fr. du Pétrole, vol. **XIII,** nr. 5, mai 1958, p. 782.
2. Georgescu, M., Schiau, Gh. și colab. Separarea ciclohexanului din benzină în instalația de la Doicești. Comunicare cerc ASIT — Petrochim, 1961.
3. Gotthard, Fr. Instalație de laborator pentru rectificări continue. In: Rev. Chim. vol. **5,** nr. 2, febr. 1954, p. 65—68.
4. Gotthard, Fr. Separarea ciclohexanului din benzină prin rectificare. In: Rev. Chim. vol. **8,** nr. 10, oct. 1957, p. 644.
5. Gotthard, Fr., Minea, I. Separarea metil-ciclopentanului din benzină prin rectificare. Asupra echilibrelor lichid-vapori ale amestecurilor de *n*-hexan—metil-ciclopentan—benzen. In: Rev. Chim. vol. **11,** nr. 11, noiembrie 1960, p. 642.
6. Gotthard, Fr., Minea, I. Separarea componenților amestecurilor de *n*-hexan—benzen prin rectificare și echilibrul lichid-vapori al acestor amestecuri. In: Rev. Chim. vol. **12,** nr. 8, aug. 1961, p. 8.
7. Gotthard, Fr., Minea, I., Grigoraș, C. Echilibrul lichid-vapori al amestecurilor *n*-hexan—benzen. In: Rev. Chim. vol. 11, nr. 12, dec. 1960, p. 702.
8. Griswold, L. In: Ind. Engng. Chem. vol. **25,** 1943, p. 117.
9. Ilisei, M., Georgescu, M., Constantinescu, M., Mușoiu, M. Separarea ciclohexanului din benzinele românești. In: An. Inst. Studii Rom. Sov. 1960, p. 93.
10. Myers, H. S. Vapor Liquid Echilibria. Data for binary Mixtures of Paraffins and Aromatics. In: Ind. Engng. Chem. vol. **47,** 1955, p. 2215.
11. * * * Perry's Chemical Engineer's Handbook, 1950. Mc. Graw-Hill, B.C. 1951.
12. Pop, A., Barbul, M., Beșchea, C. Analiza cromatografică a amestecurilor de hidrocarburi C_6-C_7. In: Rev. Chim. vol. **12,** nr. 3, mart. 1961, p. 173.
13. Rossini, A. V., Mair, B. F., Streif, A. F. Hydrocarbons from Petroleum, 1953.
14. Topciev, A. V. Raport la Congresul internațional al petrolului, 1955.
15. Stanley, F., Birchs, F. H., Collis, C. B. Brevet Brit. 606797 20.VIII. 1948.



Un aspect al Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești.



Instalația de furfurol de la Fabrica Sinteza—Oradea

68660 11/62
LEFORDITVA

Procedeu de desulfurare a fenolului pentru obținerea unui produs corespunzător reducerii catalitice*

A. Spiliadis,
D. Bretcanu,
V. Cornea,
A. Vlădic
și G. Molău

Problema obținerii industriale a unui fenol lipsit de sulf este legată de cerințele tehnologice ale procedeelor de hidrogenare catalitică a fenolului, folosit la fabricarea fibrelor sintetice.

În general, compușii cu sulf exercită, după cum se știe, o acțiune de otrăvire asupra catalizatorilor de hidrogenare, reducînd foarte mult durata lor de activitate.

Raportate la catalizatorul utilizat, normele de puritate prevăd pentru fenol, în unele cazuri, o limită maximă admisibilă pentru compușii sulfului (exprimați ca sulf), de 0,002%.

Formarea compușilor organici conținînd sulf are loc în mare măsură în cursul topirii alcaline a benzen-sulfonatului de sodiu, prin supraîncălzirea sulfonatului nereacționat. Este posibil ca reducerea grupei sulfonice la grupa sulfhidril a tiofenolului să fie favorizată de acțiunea fierului și a peretelui cald al aparatului asupra sulfonatului [1].

Ținînd seamă de faptul că principalul compus al sulfului care apare în fenol ca impuritate este tiofenolul, fapt care s-a verificat experimental comparîndu-se rezultatele dozărilor de sulf total cu rezultatele dozărilor iodometrice de tiofenol, în centrul atenției autorilor a fost preocuparea îndepărtării tiofenolului.

În literatura de specialitate sînt indicate diferite metode care se aplică la desulfurarea fenolului, metode care se deosebesc între ele atît prin limita maximă admisibilă de sulf atinsă, cît și prin agenții sau procedeele de desulfurare folosite.

Cea mai accesibilă metodă a fost însăși distilarea în vid a fenolului brut, pe coloană cu umplutură. Menționăm, pentru claritatea expunerii, că distilarea industrială a fenolului brut (ulei fenolic) se conduce în vid, colectîndu-se succesiv trei fracțiuni: apele fenolice (care se reciclează), fenolul cu punct de congelare sub 40,2°C (fenol lichid) și fenolul cu punct de congelare cuprins între 40,2 și 40,7°C (fenol cristal). Această din urmă fracțiune, care reprezintă circa 90% din fenolul total (fenol lichid + fenol cristal) obținut la distilare, este în același timp fracțiunea de fenol solicitată pentru hidrogenările catalitice, la care se impune un punct de congelare $> 40{,}2C°$.

La presiunea de regim, temperatura în blazul de distilare nu depășește 145°C în timpul distilării ambelor fracțiuni.

Din încercările de laborator și din practica industrială s-a constatat că simpla distilare în vid a fenolului brut este ineficace pentru obținerea unor astfel de puritați avansate, datorită apropierii punctelor de fierbere ale fenolului (181°C) și tiofenolului (169°C).

* Cerere de certificat de autor înregistrată cu nr. 43642 din 30.VI.1960 la Oficiul de Stat pentru Invenții.

De asemenea, redistilarea repetată în vid a fenolului brut nu este eficace și în plus este neconvenabilă industrial, datorită scăderii considerabile a productivității pe care o cauzează.

În cazul distilărilor simple sau repetate, tiofenolul, fiind mai ușor volatil, îmbogățește în primul rînd în sulf primele fracțiuni (apa fenolică și fenolul). De asemenea, fracțiunile de fenol cristal, care distilă în continuare, au un conținut de sulf care depășește limita admisibilă.

Reciclările curente în fabricația apelor fenolice care conțin mult fenol contribuie, de asemenea, la îmbogățirea în sulf a fenolului.

În figura 1 cu scară logaritmică, prin curba *A* se reprezintă modul cum variază conținutul în sulf,

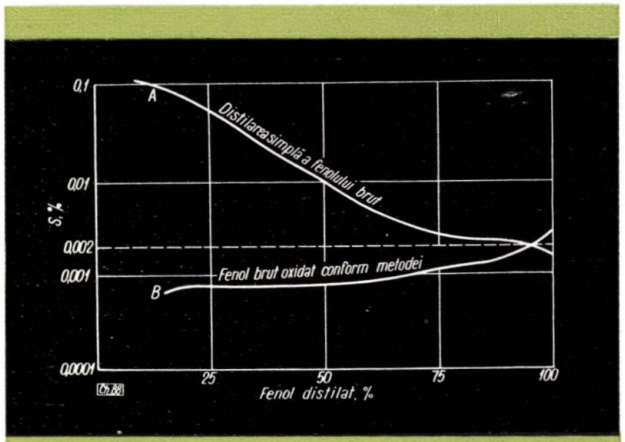


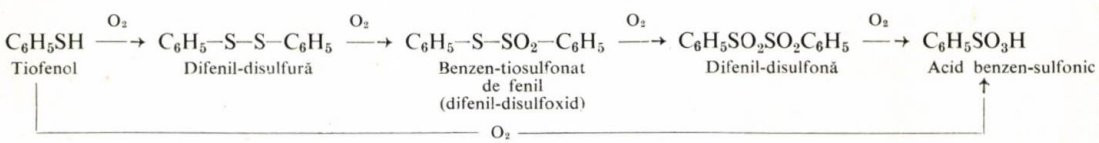
Fig. 1.

în fracțiunile de fenol distilat, pe măsura colectării fenolului distilat.

Examinînd această curbă se constată că tiofenolul se repartizează în cantități care depășesc cu mult limita admisibilă, în aproape întreaga cantitate de fenol distilat. Concentrația se coboară sub limita admisibilă abia către sfîrșitul distilării, după colectarea a peste 95% fenol. Rezultă deci că prin distilări simple sau repetate nu se poate coborî conținutul sulfului în fenol sub limita admisibilă.

În cadrul studiului efectuat în laborator și în instalația industrială a fost urmărită îmbinarea distilării cu un procedeu chimic de desulfurare, cît mai economic și mai adaptat specificului nostru industrial, procedeu care să asigure în același timp scăderea conținutului de sulf legat organic sub 0,002%. Dat fiind că tiofenolul nu poate fi scos în cazul distilării pentru motivele arătate, s-a recurs la oxidarea lui pînă la produși greu volatili și stabili termic, care în cursul distilării să rămînă în reziduurile de distilare. Acest principiu a stat la baza cercetării efectuate de autori.

Oxidarea tiofenolului decurge în trepte, după următoarea schemă:



În tabela 1 se arată principalele caracteristici fizico-chimice care interesează în condițiile de aplicare a prezentei metode de desulfurare, pentru produsele care intervin în schema de oxidare în trepte a tiofenolului, precum și pentru fenol.

Tabela 1

Substanța	p.f. la 760 mm col. Hg, °C	p. t., °C	Stabilitatea în condițiile de lucru
Fenol	181	40	stabil
Tiofenol	169	—	stabil
Difenil-disulfură	310	60	se descompune în: S și $C_6H_5—S—C_5H_5$ (urme)
Benzen-tiosulfonat de fenil (difenil-disulfoxid)	descompunere	45	se descompune în: SO_2 și $C_6H_5—S—C_6H_5$ (urme)
Difenil-disulfonă	descompunere	194	stabil
Acid benzen-sulfonic	descompunere	46	stabil

Rezultatele obținute în urma procedeelor de desulfurare au confirmat ipoteza că, în funcție de condițiile de reacție, oxidarea se oprește la o treaptă sau la alta, obținîndu-se uneori amestecuri de produși de oxidare.

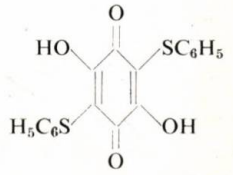
Din datele expuse în continuare se va observa că, în cazul unor tratamente de oxidare mai puțin energice și mai puțin eficiente, se semnalează — mai ales către sfîrșitul distilării, cînd temperatura este mai înaltă — apariția unor compuși ai sulfului care nu poate fi explicată decît prin degradarea unor produși intermediari apăruți în oxidarea tiofenolului, nestabili termic (tabela 1).

Dimpotrivă, la tratamentele energice și eficiente de oxidare nu s-au semnalat astfel de produși ai sulfului nici chiar către sfîrșitul distilării, ceea ce întărește ipoteza autorilor că, în aceste cazuri, se formează exclusiv produși stabili, prin oxidarea avansată a tiofenolului (tabela 1).

Considerațiile expuse s-au referit în mod special la comportarea în procesele de oxidare a tiofenolului, care după aprecierile din literatură și după verificările autorilor constituie principalul compus al sulfului din fenol.

În literatura de specialitate se admite și posibilitatea prezenței în fenolul brut a unor alți compuși ai sulfului, al căror studiu nu a constituit însă o preocupare deosebită, deoarece din dozările comparative de sulf total și tiofenol a reieșit că aceștia nu reprezintă decît o cantitate neglijabilă în raport cu tiofenolul.

Produsul ciclizat (dihidroxi-difenil-disulfo-benzochinona):



este un astfel de compus semnalat în literatură și se formează probabil din tiofenol, în foarte mici cantități [1].

În cele ce urmează se indică rezultatele sistematizate ale cercetărilor privitoare la procedeele de îndepărtare a compușilor sulfului din fenol prin oxidare urmată de distilare. Este de subliniat că aceste rezultate se exprimă ca sulf legat organic; pentru dozare a fost folosită o metodă iodometrică simplă de dozare a tiofenolului, ținînd seama de faptul că tiofenolul este, așa cum s-a arătat, principalul compus al sulfului care interesează în această problemă.

Rezultatele desulfurării s-au urmărit prin probe succesive luate la mici intervale de timp, pe măsura colectării fenolului la distilare, din conducta de colectare a fenolului distilat. Nu se va insista asupra variantelor de oxidare privind tratarea fenolului brut în blazul de distilare, cu diferiți oxidanți ($KMnO_4$ sau oxid de azot), deoarece rezultatele au fost în general puțin satisfăcătoare sub aspectul calității produsului finit și neeconomice. După cercetările efectuate cu acești reactivi au fost studiate în special variantele după care compușii conținînd sulf se oxidează în fenolul brut, înainte de distilare, cu aer atmosferic, operație după care urmează distilarea.

Indicațiile din literatura de specialitate în această problemă sînt vagi; în unele cazuri, pe lîngă oxidare, ele prevăd tratamente greoaie cu acid sulfuric și spălări cu soluții de bisulfit de sodiu, sau extracții complicate cu solvenți nafta, iar în alte cazuri nu indică limitele de *p*H în care este eficace oxidarea cu aer atmosferic [2].

Pentru stabilirea procedeului de oxidare cu aer atmosferic aplicabil în condițiile noastre industriale, cercetarea a fost axată pe studiul următorilor parametri ai condițiilor de oxidare:

— condiții de *p*H;
— sistem de dispersare a aerului;
— temperatură de oxidare;
— timp necesar pentru oxidare.

Conform celor arătate, la variantele eficiente de oxidare nu apar, nici la început și nici către sfîrșitul distilării, produse conținînd sulf, ceea ce confirmă că în aceste cazuri oxidarea tiofenolului a decurs pînă la produși de oxidare avansată, stabili termic (tabela 1). Încercări numeroase au fost efectuate atît în laborator, cît și în instalația industrială, concluziile respective completîndu-se unele pe altele. Pentru a face posibilă compararea rezultatelor șarjelor din laborator și a celor industriale, s-au raportat în această lucrare toate aceste variante la dimensiunile șarjei industriale (circa 6 500 kg fenol brut), specificîndu-se, acolo unde este cazul, că încercarea respectivă s-a făcut numai în laborator.

Condițiile de *p*H în oxidarea cu aer atmosferic

În literatura de specialitate referitoare la oxidarea compușilor organici cu sulf din fenolul brut, după un procedeu diferit, nu se precizează în nici un fel condițiile de *p*H. În cercetarea efectuată s-a confirmat faptul că *p*H-ul are o deosebită importanță, ceea ce a necesitat precizarea acestor condiții.

S-au executat șarje comparative în care aerul s-a barbotat în aceleași condiții reproductibile de dispersare, la aceeași temperatură și în același număr de ore, prin fenolul brut. Singura diferență între șarje era *p*H-ul la care s-a executat oxidarea în prezență de acizi minerali (H_2SO_4), în mediu slab acid (*p*H=6), în prezență de carbonat de sodiu sau în

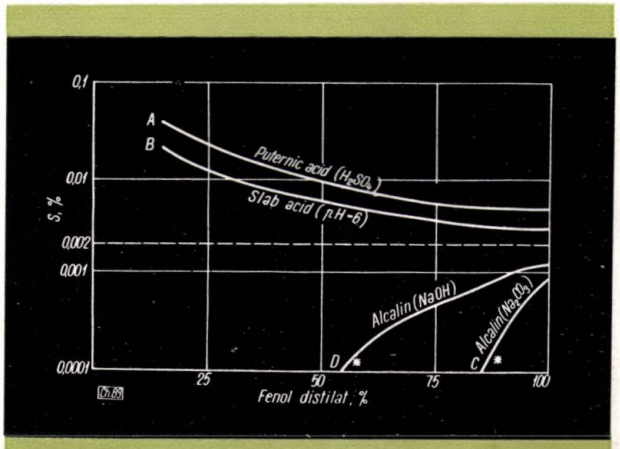


Fig. 2. Influența *p*H-ului asupra oxidării: temperatura 90°C; placă poroasă; timp de barbotare 3 ore. Sub punctul de intersecție cu abscisa, sulful este nedecelabil.

prezență de hidroxid de sodiu. Rezultatele sînt redate în figura 2 cu scară logaritmică.

Din forma curbelor respective se poate constata că în cazul mediului puternic acid (curba *A*) și al celui slab acid (curba *B*) oxidarea decurge incomplet. Se formează probabil produse intermediare de oxidare, care — către sfîrșitul distilării —, se degradează cu formare de compuși cu sulf, volatili, care depășesc limita admisibilă.

Dimpotrivă, în prezența Na_2CO_3 (curba *C*) sau NaOH (curba *D*) adăugate în proporție foarte mică (0,1—0,8% față de fenolul brut), oxidarea tiofenolului are loc complet, cu formare de compuși de oxidare stabili. În acest mod, dacă ceilalți parametri sînt favorabili, conținutul în compuși ai sulfului existenți în fracțiunile de fenol este tot timpul distilării situat sub limita maximă admisibilă (0,002%).

Este de remarcat că în cazul adăugării carbonatului de sodiu (curba *C*) și a hidroxidului de sodiu (curba *D*) au fost făcute încercări cu adaosuri variate în proporție de 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 și 1%. Rezultatele au rămas neschimbate, deci este suficient un adaos suplimentar foarte mic de carbonat de sodiu peste cel care se adaugă în mod curent în fabricație. Curbele *C* și *D* reprezintă totalitatea acestor încercări cu diverse cantități de Na_2CO_3 și, respectiv, NaOH.

Este evident că pentru instalația industrială adaosul de carbonat de sodiu este cel mai avantajos, deoarece este realizat parțial chiar prin procesul normal de fabricație, așa cum s-a arătat.

Sistemul de dispersare a aerului

O importanță esențială în eficacitatea oxidării cu aer a tiofenolului din fenolul brut o are sistemul de dispersare a aerului barbotat. Operațiile de oxidare cu aer asemănătoare, deosebite numai prin modul de dispersare a aerului barbotat, au dat rezultate cu totul diferite.

În figura 3 cu scară logaritmică au fost reprezentate comparativ rezultatele obținute la diferite ope-

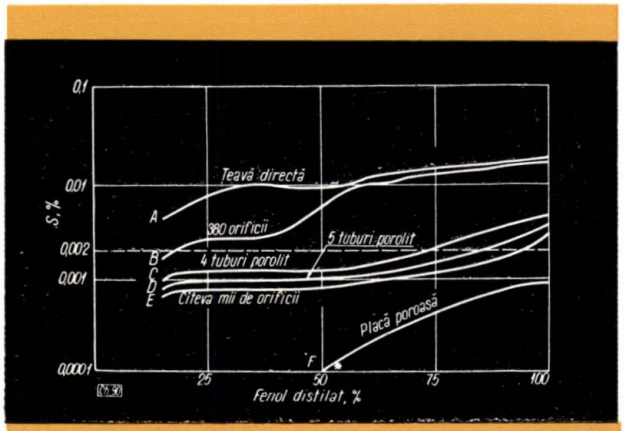


Fig. 3. Influența sistemului de dispersare a aerului asupra oxidării: mediu alcalin (Na_2CO_3); temperatura 80°C; timp de barbotare 3 ore. Sub punctul de intersecție cu abscisa, sulful este nedecelabil.

rații de oxidare, cu indicarea sistemului de barbotare a aerului.

Toate aceste operații de oxidare s-au executat în mediu de Na_2CO_3 la 80°C și au durat trei ore. Debitul de aer a fost, de asemenea, același. În laborator și în industrie s-au încercat următoarele variante de dispersare a aerului, care — pentru ușurința comparării — sînt raportate la dimensiunile industriale ale blazului de distilare (circa 6 500 kg fenol brut):

— barbotarea aerului prin țeavă de 2″ (curba *A*);

— barbotarea aerului prin inel tubular cu diametrul de 1,30 m și diametrul tubului de 1/4″, prevăzut cu 380 de orificii de 3,5 mm (curba *B*);

— barbotarea aerului prin patru tuburi ceramice de porolit, cu lungimea de 1 m, diametrul de 60 mm și cu o porozitate corespunzătoare plăcii poroase de laborator G_1. Suprafața poroasă totală este de circa 0,75 m² (curba *C*);

— barbotarea aerului prin cinci tuburi ceramice de porolit cu aceleași caracteristici. Suprafața poroasă este în acest caz de circa 0,95 m² (curba *D*);

— barbotarea aerului prin inel de V2A cu secțiune pătrată, cu cîteva mii de orificii de 1 mm (curba *E*);

— barbotarea aerului (în laborator) prin placă ceramică poroasă G_1 cu o suprafață totală poroasă (raportată la dimensiunile șarjei industriale) de circa 87,5 m² (curba *F*).

Din forma curbelor și din domeniul lor de existență reiese clar influența modului de dispersare asupra oxidării tiofenolului.

Operațiile la care dispersarea aerului a fost necorespunzătoare (simplă țeavă — curba *A*) au avut ca rezultat o oxidare insuficientă a tiofenolului pînă la produși de oxidare instabili. Tiofenolul apare încă de la începutul distilării în cantități care depășesc mult limita admisibilă, iar progresiv, către sfîrșitul distilării, apar concomitent produși de degradare conținînd sulf.

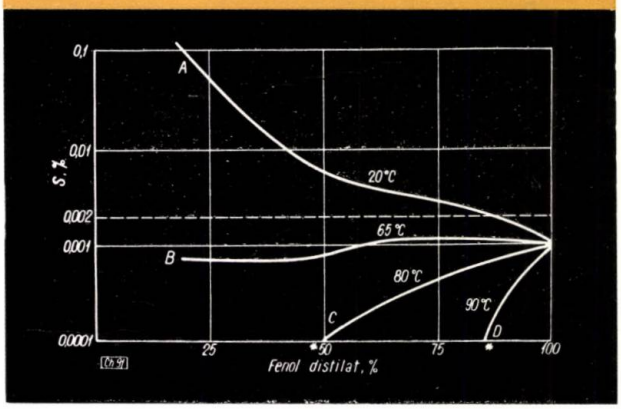
La barbotarea aerului prin inelul tubular din V2A, prevăzut cu 380 de orificii (curba *B*), rezultatele au fost mai bune, conținutul compușilor cu sulf coborînd. Această îmbunătățire a determinat încercarea și a altor variante cu dispersare superioară a aerului.

La operațiile în care barbotarea s-a executat cu patru tuburi de porolit (curba *C*) și apoi cu cinci tuburi de porolit (curba *D*), rezultatele au fost mult mai bune. Produsele sulfuroase de degradare depășesc media admisibilă numai după distilarea a circa 75%, respectiv 85% din fenolul total. Dezavantajul sistemului de dispersare cu tuburile de porolit consta însă în marea friabilitate a acestor tuburi și rezistența lor scăzută la șoc termic, ceea ce limitează durata lor la 3 — 4 operații. Aceste dezavantaje au impus înlocuirea acestui sistem de dispersare.

Rezultate optime au fost obținute prin barbotarea aerului printr-un alt inel tubular de V2A cu cîteva mii de orificii (curba *E*). Produșii sulfuroși de dispersare depășesc limita admisă abia după ce s-a colectat circa 95% din fenolul total.

Eficacitatea plăcii poroase din laborator (curba *F*), echivalentă cu 87 m² industrial, este mai mare decît a inelului de V2A. Produșii de degradare sulfuroși apar numai după ce s-a colectat 50% din fenolul total distilat, și atunci numai în cantități cu mult sub limita admisibilă. Pînă la colectarea a 85% fenol distilat, urmele de sulf sînt aproape nedecelabile.

Fig. 4. Influența temperaturii asupra oxidării: mediu alcalin (Na_2CO_3); placă poroasă; timp de barbotare 3 ore. Sub punctul de intersecție cu abscisa, sulful este nedecelabil.



Temperatura de oxidare

Barbotînd aer prin fenolul brut în condiţii asemănătoare, însă la temperaturi deosebite, s-au constatat variaţii importante. Explicaţia acestora constă în variaţia eficacităţii oxidării tiofenolului în funcţie de temperatură. La temperaturi mici, tiofenolul se oxidează incomplet sau se oxidează pînă la produşi instabili termic.

S-au încercat oxidări cu aer la temperaturile de 20, 65, 80 şi 90°C. Toate aceste oxidări s-au executat în mediu de carbonat de sodiu, barbotînd aer timp de trei ore prin placa poroasă tip G_1 (în laborator).

În figura 4 cu scară logaritmică sînt reprezentate comparativ rezultatele acestor şarje. În această diagramă curba *A* corespunde temperaturii de 20°C; curba *B* corespunde temperaturii de 65°C; curba *C* corespunde temperaturii de 80°C; curba *D* corespunde temperaturii de 90°C.

Din examinarea curbei *A*, corespunzătoare oxidării efectuate la 20°C, se constată că produsele sulfuroase apar în primul rînd în primele fracţiuni ale distilării, într-o formă mai volatilă decît fenolul, care nu poate fi decît tiofenolul. La această temperatură oxidarea tiofenolului nu are loc.

Executînd oxidarea la temperatura de 65°C, eficacitatea oxidării este cu mult superioară. Lucrînd în aceleaşi condiţii ca la temperatura de 20°C, apar, cu mult sub limita admisibilă, produse sulfuroase de degradare a tiofenolului oxidat, în uşoară creştere către ultimele fracţiuni (curba *B*).

Rezultate superioare s-au obţinut la 80°C, cînd nu apar deloc produse sulfuroase de degradare a tiofenolului oxidat, decît după colectarea a peste 50% din fenolul distilat, şi atunci cu mult sub limita admisibilă (curba *C*).

Cele mai bune rezultate s-au obţinut oxidînd tiofenolul la 90°C (curba *D*). În acest caz, produşii de degradare sulfuroşi apar cu mult sub limita admisibilă, numai după colectarea a peste 80% din fenolul total distilat.

Timpul de oxidare

Durata operaţiei de oxidare are, de asemenea, o deosebită importanţă asupra eficacităţii oxidării.

În încercările efectuate s-a urmărit influenţa timpului la barbotări prin placă poroasă de laborator, în mediu de Na_2CO_3 şi la temperatura de 90°C. Astfel de oxidări cu aer s-au executat comparativ, timp de o oră (curba *A*) şi trei ore (curba *B*), iar rezultatele obţinute sînt reprezentate în figura 5 cu scară logaritmică. Din examinarea celor două curbe se constată că timpul de o oră este insuficient pentru o oxidare eficace.

La primele fracţiuni distilate, de la operaţia cu timp de oxidare de o oră apar produse sulfuroase mai volatile decît fenolul (probabil tiofenol), deci oxidarea a fost incompletă.

La operaţia care durează trei ore (curba *B*), la primele fracţiuni nu apar nici un fel de produse sulfuroase volatile şi abia după colectarea a circa 85% din fenolul distilat apar unele produse de degradare cu mult sub limita admisibilă.

Tabela 2

Procentul de fenol distilat din cantitatea totală, în momentul luării probei, %	Sulf în probă, %
10	0,0006
20	0,0008
30	0,0008
40	0,0008
50	0,00082
60	0,00085
70	0,00093
80	0,0013
90	0,0017
100	0,003

Concluzii

Pe baza studiului de parametri expus s-au precizat condiţiile optime pentru oxidarea cu aer atmosferic, cu ajutorul cărora s-au obţinut rezultatele indicate în tabela 2.

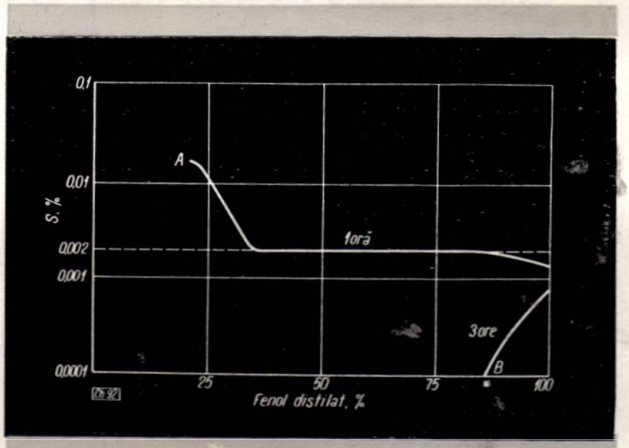


Fig. 5. Influenţa timpului asupra oxidării: mediu de Na_2CO_3; temperatura 90°C; placă poroasă. Sub punctul de intersecţie cu abscisa, sulful este nedecelabil

Limita admisibilă este de 0,002%.

Cu ajutorul datelor din tabela 2 s-a construit curba *B* din figura 1, care se poate compara cu curba *A* din aceeaşi diagramă reprezentînd rezultatele obţinute prin simpla distilare a fenolului brut fără oxidare. Din compararea celor două curbe rezultă clar că în timp ce prin oxidarea cu aer în condiţiile prescrise (curba *B*) aproape tot fenolul distilat conţine sulf sub limita admisibilă (0,002%), fenolul obţinut prin simplă distilare (curba *A*) conţine aproape în întregime sulf peste limita admisibilă, fiind deci neindicat pentru reducerea catalitică.

Bibliografie

1. Vorojţov, N. Bazele sintezei produşilor intermediari şi coloranţilor Bucureşti, Editura Tehnică, 1954, p. 293.
2. * * * Patent olandez nr. 79970, 1955; C.A. 50, 16852, 1956.

CONTRIBUŢII LA OBŢINEREA UNOR PRODUŞI NEIONOGENI CU ACTIVITATE DE SUPRAFAŢĂ

O. Voicu, F. Popescu şi T. Basarabescu

(Nota II şi III)

II. Sinteza şi proprietăţile eterilor poliglicolici obţinuţi prin condensarea răşinilor alchilfenolformaldehidice şl alchilcrezolformaldehidice cu oxid de etilenă

În continuarea cercetărilor efectuate de autori [1], în această parte a lucrării se arată studiul întreprins asupra condensării răşinilor alchilfenolformaldehidice şi alchilcrezolformaldehidice cu oxid de etilenă în anumite condiţii, obţinîndu-se 24 de produşi neionogeni din clasa eterilor poliglicolici, cu un grad de polioxietilare de la 5 la 95% oxid de etilenă.

Proprietăţile fizico-chimice ale produşilor obţinuţi variază cu conţinutul procentual de oxid de etilenă.

Partea experimentală

Încercările de condensare cu oxid de etilenă au fost efectuate într-un aparat de laborator, la presiunea zilei (720 mm col. Hg), obţinîndu-se randamente care au variat între 95 şi 100% produşi tensioactivi neionogeni. Materiile prime folosite la sinteza acestor produşi neionogeni cu activitate de suprafaţă sînt:

Răşinile alchilfenolformaldehidice şi alchilcrezolformaldehidice, a căror sinteză va fi indicată în continuare.

Oxidul de etilenă produs de Chemische Werke Hütte, Recklinghausen, Karl Sinsen, cu puritatea 98% C_2H_4O, anhidru, cu $\int_4^0 = 0{,}8900$; $\int_4^0 = 0{,}886$.

Catalizator NaOH STAS 98—51, în fulgi sau pastile.

Formaldehidă 34%.

Acid clorhidric tehnic STAS.

Azot condensat în tub, puritate minimum 99%, fără oxigen sau umiditate.

Obţinerea răşinilor [2]. Pentru obţinerea răşinilor *i*-octilfenolformaldehidice, dodecilfenolformaldehidice,

Tabela 1

CONDIȚIILE SINTETIZĂRII RĂȘINILOR ALCHILFENOLFORMALDEHIDICE ȘI ALCHILCREZOLFORMALDEHIDICE ȘI UNELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE

Nr. crt.	Denumirea rășinii sintetizate	REACTANȚI					Catalizator NaOH, moli	Temperatura de reacție, °C	Timp de reacție, h	Uscare la presiunea de 15 mm col. Hg		Rășină obținută față de alchilfenoli, %	Aspect fizic	Culoare	Solubilitate	
		i-octilfenoli, moli	dodecilfenoli, moli	*i*-octilcrezoli, moli	dodecilcrezoli, moli	formaldehidă, moli				temperatura, °C	timp, h				apă	hidrocarburi
1	Rășină *i*-octilfenolformaldehidică	0,146	—	—	—	0,30	0,008	65	8	100—120	2	100	lichid	brun	0	bună
2	Rășină dodecilfenolformaldehidică	—	0,25	—	—	0,18	0,025	65	8	120—125	2	91	pastă	brun	0	bună
3	Rășină *i*-octilcrezolformaldehidică	—	—	1,02	—	1,3	0,025	98	6 1/2	120—130	5	98,8	pastă	brun închis	0	bună
4	Rășină dodecilcrezolformaldehidică	—	—	—	1	1,3	0,025	98	7	120—130	5	99	pastă	brun închis	0	bună

i-octilcrezolformaldehidice și dodecilcrezolformaldehidice s-au condensat alchilfenolii și alchilcrezolii cu formaldehidă soluție 34%, a căror sinteză a fost descrisă în lucrări anterioare [3, 4].

Condițiile de lucru și unele caracteristici fizico-chimice ale rășinilor obținute sînt arătate în tabela 1.

Rășinile *i*-octilfenolformaldehidice și dodecilfenolformaldehidice au fost obținute astfel: într-un vas de condensare cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent, agitator mecanic și termometru, se introduc reactanții în proporțiile indicate în tabela 1. Se adaugă soluția concentrată de NaOH peste alchilfenol la temperatura de 90°C. Se răcește apoi vasul de condensare la 55°C, sub amestecare, și la această temperatură se introduce cantitatea calculată de aldehidă formică. Se ridică temperatura la 65°C sub agitare și se continuă condensarea la această temperatură timp de opt ore. După acest interval, se lasă soluția în repaus circa 30 min, pentru separarea rășinii, iar apoi se decantează apa. După separarea apei, se usucă la presiunea de 15 mm col. Hg, agitînd vasul din cînd în cînd și încălzindu-l pînă la 130°C pe o baie de glicerină, timp de două — trei ore, pînă cînd rășina devine limpede și transparentă.

Rășinile *i*-octilcrezolformaldehidice și dodecilcrezolformaldehidice au fost obținute în mod similar.

Condensarea rășinilor cu oxid de etilenă. Condensarea rășinilor cu oxid de etilenă a fost făcută în aparatura arătată în figura 1, după următorul procedeu:

În rezervorul de oxid de etilenă *1* cu capacitatea de 1/4 l se introduce cantitatea măsurată volumetric sau gravimetric de oxid de etilenă lichidă, care urmează să fie condensată cu rășina. Rezervorul cu oxid de etilenă se trece într-o baie cu gheață la temperatura de circa +5°C.

În vasul de reacție *4*, cu capacitatea de 1/2 l, prevăzut cu termometru și agitator magnetic, se introduc cantitățile calculate de rășină și de catalizator NaOH în pulbere. Agitatorul magnetic *2* este prevăzut și cu un încălzitor electric variabil *3*; vaporii de oxid de etilenă care nu au reacționat sînt condensați în serpentina *5*, răcită cu gheață la maximum +5°C, iar oxidul de etilenă lichid rezultat se strînge în vasul *6*, care de asemenea este răcit cu gheață. Vasul *7* este un indicator de viteză și după acesta se mai montează un vas-capcană cu o soluție de 10% bisulfit de sodiu în apă.

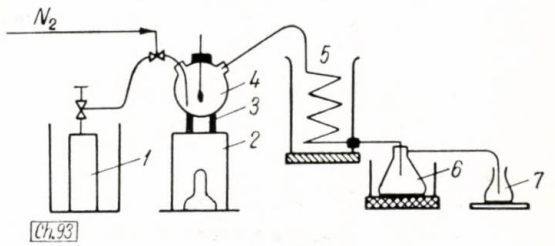


Fig. 1. Schema aparaturii de polioxietilare fără presiune.

Încercările de polioxietilare arată că lucrîndu-se în condițiile speciale arătate în tabela 2, s-au putut oxietila la diferite grade de oxietilare rășinile formaldehidice ale alchilfenolilor, cît și ale alchilcrezolilor arătați.

Cînd temperatura substanțelor din vasul *4* ajunge la 150°C, se introduce oxidul de etilenă în stare de vapori, prin barbotare, cu debitul arătat în tabela 2. Vehicularea vaporilor este efectuată prin încălzirea cu apă caldă, în mod treptat, a rezervorului cu oxid de etilenă. Reacția fiind exotermă, are loc o creștere a temperaturii în reactor, care se menține la temperatura de reacție prescrisă și arătată în tabela 2 prin reglarea rezistenței electrice. După ce toată cantitatea măsurată de oxid de etilenă a fost introdusă în reactor, se urmărește finalul reacției de condensare, observîndu-se dispariția bulelor de gaz. Se închide ventilul de introducere a oxidului de etilenă și se lasă să se răcească vasul-reactor. Cînd temperatura vasului-reactor a ajuns la aceea a camerei (circa

Tabela 2

CONDIȚIILE DE POLIOXIETILARE A RĂȘINILOR ALCHILFENOLFORMALDEHIDICE ȘI ALCHILCREZOLFORMALDEHIDICE

Numărul crt. al sintezei	Denumirea produsului (simbol)	Compoziția chimică și gradul de polioxietilare a produșilor sintetizați	Reactanți: rășină, g	Reactanți: oxid de etilenă, g	Catalizator NaOH, %	Temperatura în reactor, °C	Presiunea în reactor, at	Debit de oxid de etilenă, g/h	Viteza de rotație a agitatorului, rot/min	Timp de reacție, h	Randament (%) față de teoretic, g	Caracteristicile mai importante: starea fizică la 25°C	temperatura de tulburare a soluției 1% în apă, °C	punctul de picurare sau de congelare, °C	solubilitate în: apă	solubilitate în: hidrocarbură
		Rășină *i*-octilfenolformaldehidică cu:														
1	$ROFF_8$	8,3% oxid de etilenă	226,0	25,0	2	195—203	0	25,0	700	1	98,0	clei	insolubil	+60,0	nu	da
2	$ROFF_{18}$	18,4% oxid de etilenă	180,2	62,5	2	195—205	0	42,0	700	1 1/2	92,7	clei	insolubil	+48,0	nu	da
3	$ROFF_{42}$	42,4% oxid de etilenă	125,0	125,0	2	195—205	0	48,0	700	2 1/2	87,5	lichid vîscos	20,0	— 5,0	parțial	parțial
4	$ROFF_{74}$	73,8% oxid de etilenă	62,5	187,5	2	190—195	0	36,0	700	3 1/2	97,6	lichid	76,5	+ 6,0	da	nu
5	$ROFF_{90}$	90,0% oxid de etilenă	25,0	225,0	2	190—195	0	50,0	700	4 1/2	100,0	ceară	90,0	+46,5	da	nu
6	$ROFF_{95}$	94,6% oxid de etilenă	20,0	380,0	2	198—206	0	60,4	700	6	95,6	ceară	90,0	+53,0	da	nu
		Rășină dodecilfenolformaldehidică cu:														
7	$RDFF_8$	8,0% oxid de etilenă	225,0	25,0	2	195—200	0	25,0	700	1	98,0	clei	insolubil	+43,5	nu	da
8	$RDFF_{22}$	22,0% oxid de etilenă	200,0	62,5	2	195—200	0	49,8	700	1 1/4	97,7	clei	insolubil	+20,0	nu	da
9	$RDFF_{48}$	48,0% oxid de etilenă	125,0	125,0	2	190—200	0	42,8	700	2 1/2	96,9	lichid vîscos	+20,0	sub −15,0	parțial	parțial
10	$RDFF_{73}$	73,5% oxid de etilenă	62,5	187,5	2	190—203	0	57,6	700	3 1/4	96,0	pastă	+72,5	+20,0	da	nu
11	$RDFF_{89}$	89,5% oxid de etilenă	25,0	225,0	2	195—200	0	49,8	700	4 1/4	97,6	ceară	+90,0	+48,5	da	nu
12	$RDFF_{95}$	94,6% oxid de etilenă	20,0	380,0	2	198—206	0	76,2	700	5	95,3	ceară	+90,0	+54,0	da	nu
		Rășină *i*-octilcrezolformaldehidică cu:														
13	$ROCF_5$	5,4% oxid de etilenă	225,0	25,0	2	190—200	0	25,0	700	1	95,0	clei	insolubil	+55	nu	da
14	$ROCF_{22}$	22,5% oxid de etilenă	187,5	62,5	2	190—200	0	42,0	700	1 1/2	93,2	clei	parțial solubil în apă	+44,5	parțial	parțial
15	$ROCF_{49}$	49,2% oxid de etilenă	125,0	125,0	2	195—200	0	45,0	700	2 3/4	99,2	lichid	20,0	−15	parțial	parțial
16	$ROCF_{75}$	75,0% oxid de etilenă	62,5	187,5	2	195—203	0	47,0	700	4	100,0	pastă	67,5	+17	da	nu
17	$ROCF_{90}$	90,0% oxid de etilenă	25,0	225,0	2	195—203	0	60,0	700	6 1/4	100,0	ceară	89,0	+46	da	nu
18	$ROCF_{95}$	94,7% oxid de etilenă	20,0	380,0	2	198—206	0	58,8	700	6 1/2	97,5	ceară	89,0	+53	da	nu
		Rășină dodecilcrezolformaldehidică cu:														
19	$RDCF_7$	7,5% oxid de etilenă	200,0	16,3	2	190—200	0	16,3	700	1	98,2	clei	insolubil	+47,5	nu	da
20	$RDCF_{26}$	26,0% oxid de etilenă	160,0	55,0	2	195—200	0	27,5	700	2	99,9	lichid vîscos	insolubil	+16,0	nu	da
21	$RDCF_{47}$	47,0% oxid de etilenă	100,0	100,0	2	190—203	0	33,3	700	3	95,7	lichid	20,0	−15,0	parțial	parțial
22	$RDCF_{75}$	75,0% oxid de etilenă	50,0	150,0	2	190—200	0	35,2	700	4	100,0	pastă	59,0	+23,0	da	nu
23	$RDCF_{89}$	89,5% oxid de etilenă	25,0	225,0	2	195—200	0	45,0	700	5	97,2	ceară	86,0	+47,0	da	nu
24	$RDCF_{95}$	95,0% oxid de etilenă	20,0	380,0	2	198—206	0	63,3	700	6	100,0	ceară	89,0	+54,0	da	nu

20°C), se cîntărește produsul finit. Cunoscînd greutatea lui totală, se poate calcula gradul de polioxietilare a rășinii oxietilate.

Lucrîndu-se în acest mod, s-a putut obține un număr de 24 de produși tensioactivi neionogeni, al căror grad de polioxietilare variază de la 5 la 95% oxid de etilenă.

În tabela 2 și în figurile 2—11 se înfățișează produșii tensioactivi obținuți, condițiile de lucru, cît și unele caracteristici mai importante.

Fig. 2. Variația temperaturii de tulburare în funcție de gradul de polioxietilare a rășinilor alchilfenolformaldehidice polioxietilate.

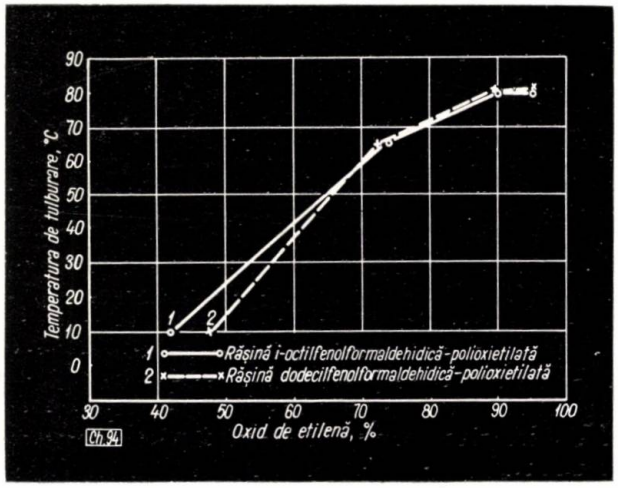
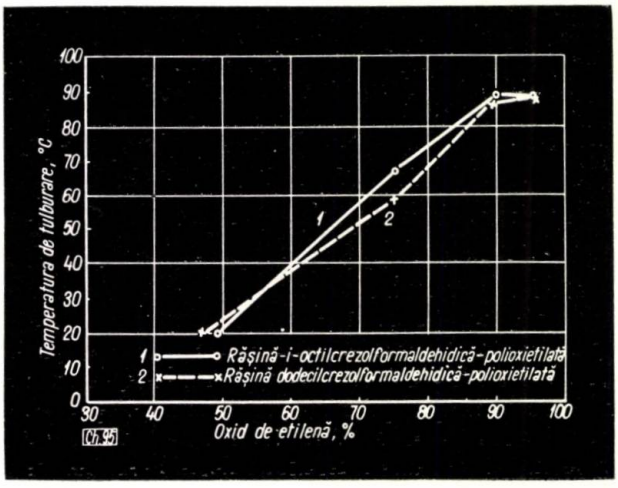


Fig. 3. Variația temperaturii de tulburare în funcție de gradul de polioxietilare a rășinilor alchilcrezolformaldehidice polioxietilate.



Pentru simplificare, simbolurile ROFF, RDFF, ROCF și RDCF, urmate de indicii numerici folosiți de autori, arată media gradului de polioxietilare a fiecărui produs, care în realitate este un amestec complex de molecule de rășini cu diferite grade de polioxietilare.

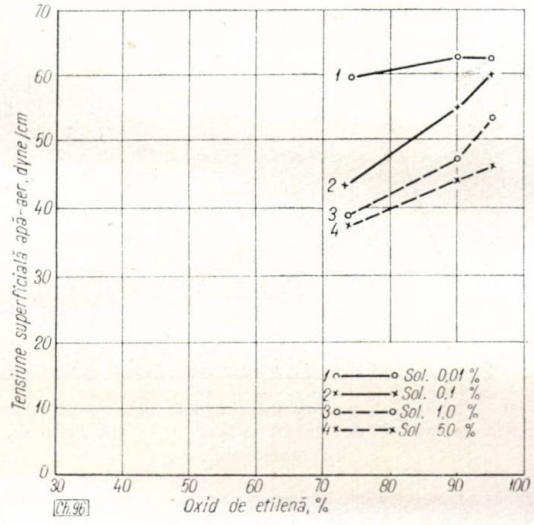


Fig. 4. Variația tensiunii superficiale aer-apă în funcție de gradul de polioxietilare a rășinii *i*-octilfenolformaldehidice.

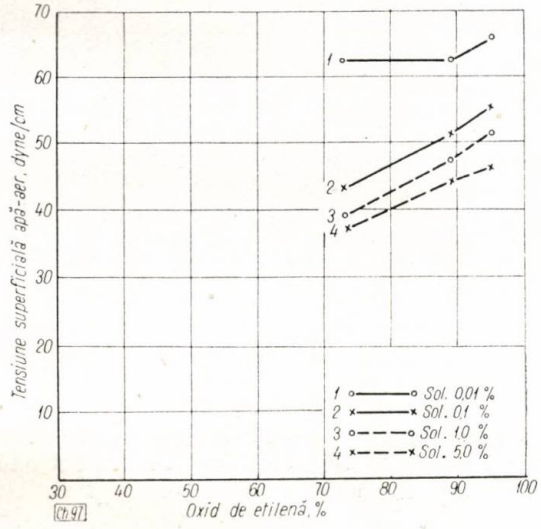


Fig. 5. Variația tensiunii superficiale aer-apă în funcție de gradul de polioxietilare a rășinii dodecilfenolformaldehidice.

Din datele prezentate în tabela 2 și figurile 2—11 se desprind următoarele:

În figurile 2 și 3 se arată relația între punctul de tulburare și gradul de polioxietilare a produșilor tensioactivi obținuți. Se constată că temperatura de tulburare crește cu mărirea gradului de polioxietilare, devenind constantă la un grad de condensare cu peste 90% oxid de etilenă. Temperatura de tulburare depinde de compoziția chimică a produsului polioxietilat. Cunoscînd temperatura de tulburare a unui produs polioxietilat din aceeași clasă de aducți, se poate deduce gradul de polioxietilare al produsului cu grad de condensare mic.

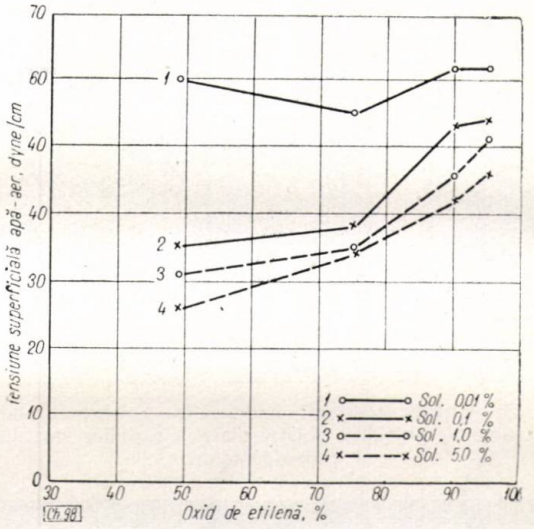


Fig. 6. Variația tensiunii superficiale aer-apă în funcție de gradul de polioxietilare a rășinii *i*-octilcrezolformaldehidice.

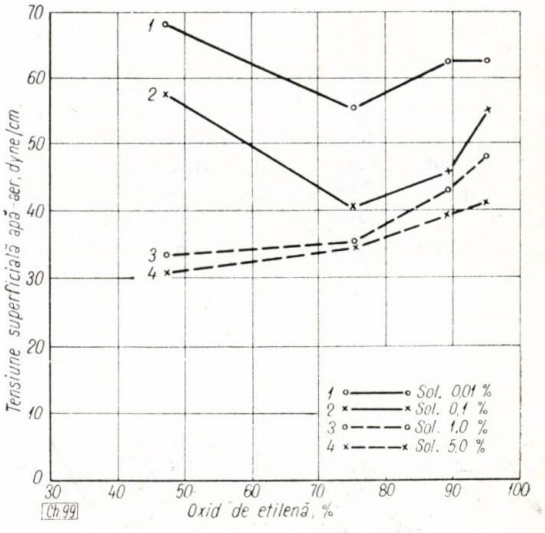


Fig. 7. Variația tensiunii superficiale aer-apă în funcție de gradul de polioxietilare a rășinii dodecilcrezolformaldehidice.

În figurile 4, 5, 6 și 7 se arată variația tensiunii superficiale apă-aer a acestor produși tensioactivi, în funcție de gradul lor de polioxietilare. Se constată că:

Tensiunea superficială apă-aer scade cu creșterea concentrației soluției în substanță tensioactivă. Tensiunea superficială apă-aer crește cu mărirea gradului de polioxietilare, curbele prezentînd unele inflexiuni pe parcurs.

În figurile 8, 9, 10 și 11 se arată variația tensiunii interfaciale apă-heptan normal a produșilor tensioactivi obținuți, în funcție de gradul lor de oxietilare.

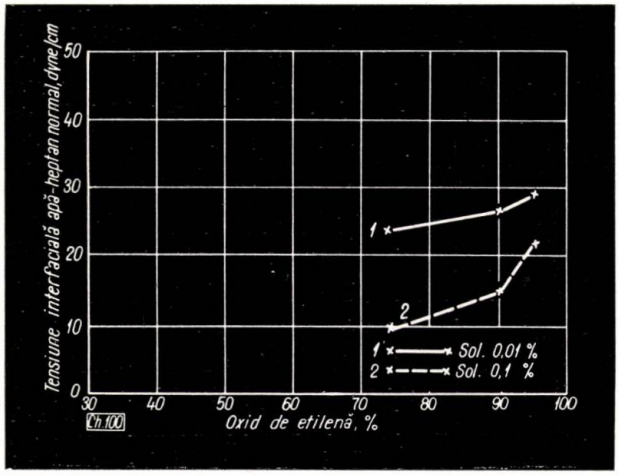


Fig. 8. Variația tensiunii interfaciale apă-heptan normal în funcție de gradul de polioxietilare a rășinilor *i*-octilfenol-formaldehidice.

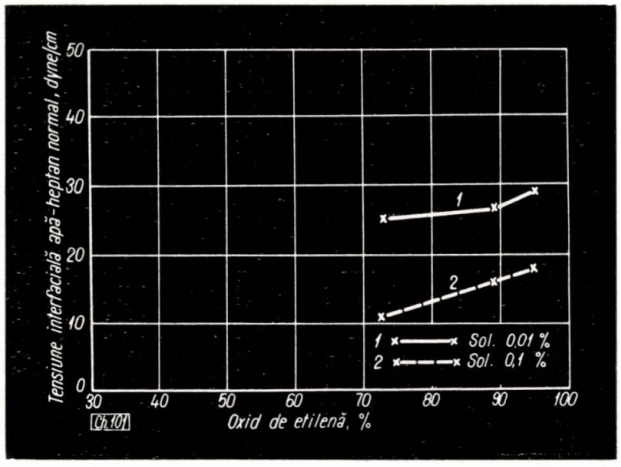


Fig. 9. Variația tensiunii interfaciale apă-heptan normal în funcție de gradul de polioxietilare a rășinii dodecilfenol-formaldehidice.

Se constată că:

Tensiunea interfacială crește cu mărirea gradului de polioxietilare a produșilor sintetizați. Tensiunea interfacială scade cu mărirea concentrației de substanță tensioactivă în apă.

Produșii tensioactivi obținuți pot avea vaste utilizări: ca spumanți și emulgatori în industria textilă,

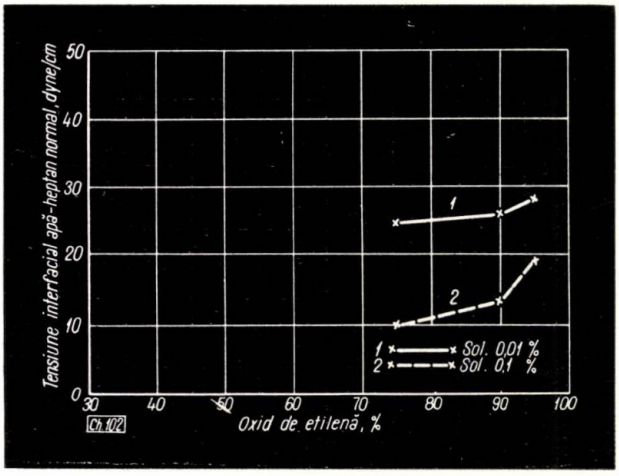


Fig. 10. Variația tensiunii interfaciale apă-heptan normal în funcție de gradul de polioxietilare a rășinii *i*-octilcrezol-formaldehidice.

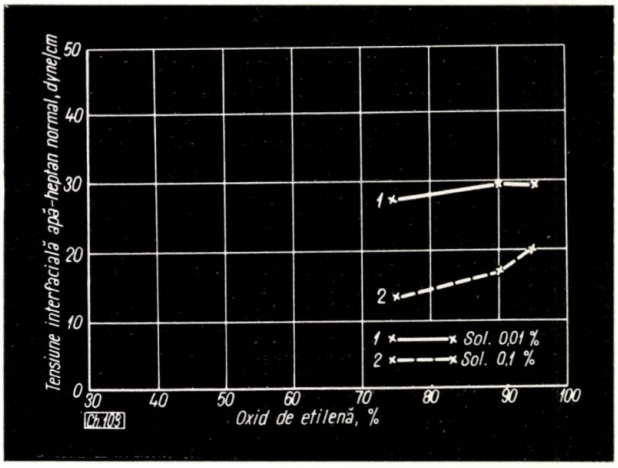


Fig. 11. Variația tensiunii interfaciale apă-heptan normal în funcție de gradul de polioxietilare a rășinii dodecilcrezolformaldehidice.

în flotație, în industria vopselelor, în agricultură, ca dezemulsionanți și emulgatori în industria petrolului, în foraj și în extracție.

III. Sinteza și proprietățile eterilor acilpoliglicolici obținuți prin condensarea acizilor naftenici cu oxid de etilenă

În continuare a fost studiată condensarea acizilor naftenici tip II și tip IV cu oxid de etilenă, obținîndu-se 18 produși neionogeni din clasa eterilor acilpoliglicolici, cu un grad de polioxietilare de la 3 la 51 molecule de oxid de etilenă.

Proprietățile fizico-chimice ale produșilor obținuți variază cu gradul lor de polioxietilare.

Partea experimentală

Reacția de condensare a fost efectuată într-o aparatură de laborator descrisă anterior (fig. 1). Au fost utilizați:

Acizi naftenici tip II dezuleiați la Uzina petrochimică nr. 2, cu indice de aciditate = 242 mg KOH

și nesaponificabile = 2,6%, și acizi naftenici tip IV, dezuleiați la Uzina petrochimică nr. 2, cu indice de aciditate = 185 mg KOH și nesaponificabile = 3,5%.

Condensarea acizilor naftenici cu oxid de etilenă este o reacție exotermă și poate fi reprezentată în modul următor:

$$R-C(=O)-OH + n\ \underset{O}{H_2C-CH_2} \rightarrow R-C(=O)-O(C_2H_4O-)_nH - \text{cal/M},$$

în care R este un radical naftenic, iar n poate avea teoretic orice valoare.

În figura 13 se arată variația punctului de tulburare în funcție de gradul de polioxietilare a aducților. Se constată că punctul de tulburare crește cu mărirea gradului de polioxietilare, devenind constant la un grad de policondensare de circa 40 molecule de oxid de etilenă. Punctul de tulburare depinde de compoziția chimică a produsului polioxietilat. Cunoscînd punctul de tulburare al unui produs polioxietilat din aceeași clasă de aducți, se poate deduce gradul de polioxietilare a produsului cu grad de polioxietilare mic.

Tabela 3

CONDIȚIILE DE POLIOXIETILARE A ACIZILOR NAFTENICI

Numărul curent al sintezei	Denumirea produsului (simbol)	Compoziția chimică și gradul de polioxietilare a produsului sintetizat	Condiții de sinteză						Randament față de teoretic, %	Caracteristicile mai importante ale produșilor obținuți				
			reactanți			parametri							Solubilitate	
			acizi naftenici, g	oxid de etilenă, g	catalizator NaOH,%	presiunea, at	temperatura, °C	timp, h		starea fizică la 25°C	temperatura de tulburare a soluției 1% în apă,°C	punct de picurare sau de congelare, °C	apă	hidrocarburi
		Acizi naftenici tip II cu:												
1	AN II_3	3,3 moli de oxid de etilenă	115,9	73,0	2	0	185—200	2 1/2	100,0	lichid	la 20°C se dispersează	sub—15	nu	da
2	AN II_7	6,8 moli de oxid de etilenă	115,9	150,5	2	0	200—204	3 1/2	100,0	lichid	la 20°C se dispersează	sub—15	da	nu
3	AN II_{11}	10,8 moli de oxid de etilenă	77,2	159,2	2	0	200—204	4 1/4	100,0	lichid	20,0	0	da	nu
4	AN II_{14}	14,3 moli de oxid de etilenă	77,2	220,0	2	0	204—206	5 3/4	96,6	lichid	3,5	+14	da	nu
5	AN II_{19}	18,7 moli de oxid de etilenă	77,2	293,0	2	0	204—206	7	96,0	pastă	54,5	+25	da	nu
6	AN II_{24}	23,8 moli de oxid de etilenă	58,0	275,0	2	0	200—206	9 3/4	96,1	pastă	65,0	+37,5	da	nu
7	AN II_{30}	30,0 moli de oxid de etilenă	58,0	330,0	2	0	196—206	12	100,0	pastă	68,0	+39,0	da	nu
8	AN II_{34}	34,2 moli de oxid de etilenă	46,4	308,0	2	0	196—206	13	97,4	pastă	68,0	+38,5	da	nu
9	AN II_{40}	40,0 moli de oxid de etilenă	38,6	293,0	2	0	200—208	14 1/2	100,0	pastă	74,0	+41,0	da	nu
		Acizi naftenici tip IV cu:												
10	AN IV_5	4,95 moli de oxid de etilenă	153,2	110,0	2	0	200—206	4 3/4	100,0	lichid	La 20°C se dispersează	sub—15	nu	da
11	AN IV_{10}	9,7 moli de oxid de etilenă	153,2	220,0	2	0	202—206	5 1/4	98,1	lichid	20	— 8	da	nu
12	AN IV_{14}	14,0 moli de oxid de etilenă	102,2	220,0	2	0	196—206	6 1/2	95,7	lichid	20	+13	da	nu
13	AN IV_{20}	19,6 moli de oxid de etilenă	76,6	220,0	2	0	203—205	8	98,4	pastă	53	+34,3	da	nu
14	AN IV_{25}	24,8 moli de oxid de etilenă	76,6	275,0	2	0	200—210	9 3/4	99,9	pastă	57	+34,0	da	nu
15	AN IV_{32}	31,7 moli de oxid de etilenă	61,2	279,0	2	0	200—206	12	100,0	pastă	64,5	+36,5	da	nu
16	AN IV_{35}	35,0 moli de oxid de etilenă	51,0	256,6	2	0	200—208	13	100,0	pastă	74,5	+42,0	da	nu
17	AN IV_{42}	41,6 moli de oxid de etilenă	43,8	261,3	2	0	200—207	14 1/2	100,0	pastă	69,5	+39,5	da	nu
18	AN IV_{51}	50,8 moli de oxid de etilenă	38,3	275,0	2	0	200—208	16	100,0	pastă	73,5	+40,5	da	nu

Plecîndu-se de la acizii naftenici dezuleiați, autorii au reușit condensarea lor cu un număr variabil de molecule de oxid de etilenă, de la 3 la 51 molecule, fiind posibil să se obțină și produși cu un grad superior de polioxietilare.

În tabela 3 și figurile 12—16 se prezintă produșii tensioactivi obținuți.

Pentru simplificare, simbolurile AN urmate de indici numerici folosiți de autori arată media gradului de polioxietilare a fiecărui produs, care în realitate este un amestec complex de molecule de acizi naftenici, cu diferite grade de polioxietilare.

Din datele prezentate în tabela 3 și figurile 12—16 se desprind următoarele:

În figura 12 se arată variația timpului de reacție în funcție de gradul de polioxietilare a acizilor naftenici. Reacția de condensare a oxidului de etilenă este o funcție continuă de timp, practic liniară. Viteza de condensare a oxidului de etilenă variază cu timpul și este influențată de aglomerările grupurilor moleculare ale acizilor naftenici.

În figurile 14 și 15 se arată variația tensiunii superficiale apă-aer a acestor produși tensioactivi, în funcție de gradul lor de polioxietilare. Se constată că tensiunea superficială apă-aer scade cu creșterea concentrației de aduct în apă. Tensiunea superficială apă-aer crește cu mărirea gradului de polioxietilare, curbele prezentînd unele inflexiuni. Tensiunea superficială apă-aer a aducților acizilor naftenici tip II este mai mică decît aceea a aducților obținuți cu acizii naftenici tip IV.

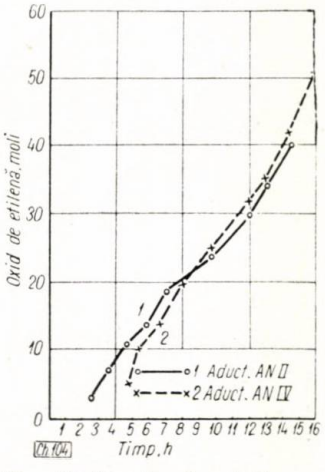


Fig. 12. Reacția de oxietilare a acizilor naftenici în funcție de timp.

În figura 16 se arată variația tensiunii interfaciale apă-heptan normal a soluțiilor produșilor tensioactivi obținuți, în funcție de gradul lor de polioxietilare. Se constată că tensiunea interfacială crește cu mărirea gradului de polioxietilare. Tensiunea interfacială scade cu mărirea concentrației de substanță tensioactivă în apă. Scăderea tensiunii interfaciale este mai pronunțată în cazul produșilor tensioactivi obținuți prin oxietilarea acizilor naftenici de tip II, față de cei obținuți cu acizii naftenici de tip IV.

Produșii tensioactivi obținuți prin polioxietilarea acizilor naftenici cu oxid de etilenă cu mai mult de șase molecule de oxid de etilenă sînt solubili în apă, au calități spumate, detergente, emulsionante și dezemulsionante. Ei pot fi întrebuințați în industria petrolului, în industria cărbunilor, în industria chimică, în industria coloranților, în industria agricolă, în flotație etc.

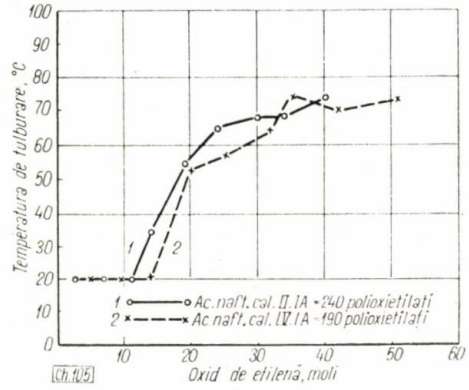


Fig. 13. Variația temperaturii de tulburare în funcție de gradul de polioxietilare

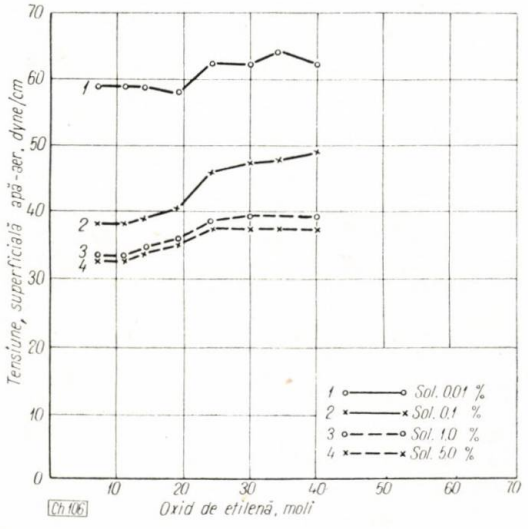


Fig. 14. Variația tensiunii superficiale apă-aer în funcție de gradul de polioxietilare a acizilor naftenici tip II.

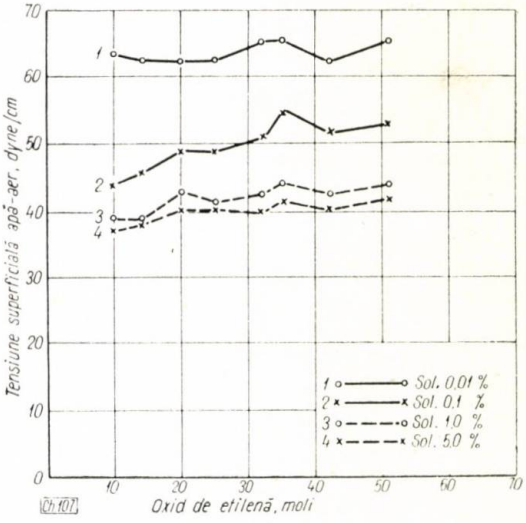


Fig. 15. Variația tensiunii superficiale apă-aer în funcție de gradul de polioxietilare a acizilor naftenici tip IV.

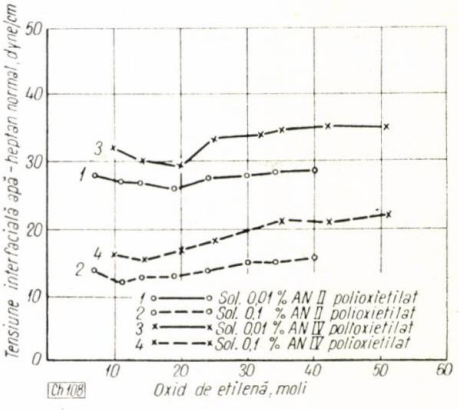


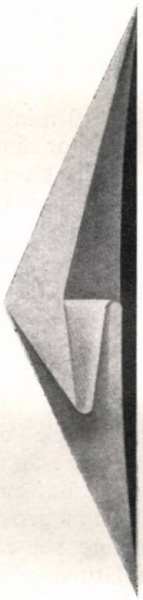
Fig. 16. Variația tensiunii interfaciale apă-heptan normal în funcție de gradul de polioxietilare.

Bibliografie

1. Voicu, O. și Popescu, F. În: Rev. Chim. București, **11**, nr. 10, octombrie 1960, p. 557–610.
2. Voicu, O. și Popescu, F. Studiul substanțelor tensioactive din grupele anionice și neionice. În: Tema 10 B/1958. Arhiva I.C.F.E. Cîmpina.
3. Berg, E. I. Tehnologia maselor plastice sintetice. Editura Tehnică. București, 1957, p. 373–382.
4. Weinscheidt, A. ș. a. În: Revista Plast Masse **1**, nr. 11, noiembrie 1933; nr. 1, 2, 3, 6, 11, 17, 1934. Culegere de mase plastice 1935.
5. Belopolski, A. și Tiscenko, N. În: P.O.H. 9517, 1940.
6. Drinberg, A. și Creciko, M. În: Jurnal prikladnoi himii, **17**, nr. 7–8, iulie, aug. 1944, p. 459.
7. Weingeidt, K. și Kon, E. În: T.H.P. nr. 2, 1941.
8. De Groote, M. În: A.P. **2**, 828, 285, 8.XII.1952; A.P. **2**, 771, 425, 26.VI.1953; A.P. **2**, 771, 430, 20.XI.1956.
9. Anthony, J. și Martinelli, A. În: U.S.P., **2**, 774, 741, 18.XII.1956.
10. Gadaskina, Rudkovski, Jarjenskaia. În: Jurnal prikladnoi himii, **30**, nr. 1, ian. 1957.
11. * * * Substanțe tensioactive pe bază de oxid de etilenă. În: Himiceskaia nauka i promîșlennost, vol. **IV**, nr. 5, mai 1959.
12. Levcenko, D. N., Rudiakova, A. D. și Kalitseva, A. L. În: Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 4, apr. 1960, p. 24–30.
13. Voicu, O. și Popescu, F. Cercetări de laborator pentru îmbunătățirea calității substanțelor tensioactive neionogene pentru utilizarea lor în industria petrolieră. În: Tema 15/1960, Arhiva I.C.F.E. Cîmpina.
14. Voicu, O. și Popescu, F. În: Revista Petrol și Gaze, București, **11**, nr. 8, aug. 1960.

Lucrarea a fost primită în redacție la 12.01.1961.

7146 V 1162
LEFORDITVA



Despre compatibilitatea unor lubrifianți, stabilizatori și plastifianți cu clorura de polivinil

S. Kornbaum

În producția materialelor termoplastice, atît pe plan național cît și pe plan internațional, CPV ocupă primul loc. Prelucrarea CPV, indiferent de procedeul aplicat, se face întotdeauna cu ingredienți numiți și auxiliari. Aproximativ 40% din producția de CPV se transformă în produse rigide (țevi, fitinguri, plăci, bare etc.) numite curent produse Durovin, Vinidur, CPV dură etc. Una dintre proprietățile principale ale CPV dure, care a contribuit la larga sa utilizare în cele mai diverse domenii, este rezistența sa bună la solicitări mecanice: tracțiune, șoc, încovoiere, presiune etc.

Deficiențele principale ale CPV din punctul de vedere al tehnologiei de prelucrare sînt: stabilitatea termică redusă la temperaturi mai mari de 140°C și fluiditatea redusă chiar la o temperatură de 190°C, care se înlătură prin adaosuri moderate de stabilizatori, respectiv de lubrifianți. Stabilizatorii permit expunerea polimerului la temperaturile relativ ridicate impuse de procedeele de prelucrare, iar adaosurile de lubrifianți măresc productivitatea mașinilor de prelucrare, împiedică aderarea materialului plastic la suprafețele calde ale mașinilor de prelucrare și măresc fluiditatea CPV.

Ca o regulă se poate enunța: valorile proprietăților mecanice, privite în ansamblul lor, sînt maxime la CPV fără ingredienți. Chiar în cazurile cînd ingredientul provoacă o ameliorare a uneia dintre proprietăți, aceasta se face de obicei în dauna altei proprietăți mecanice.

Stabilizatorii și lubrifianții trebuie astfel aleși și dozați, încît, pe lîngă atingerea efectului dorit, proprietățile inițiale ale polimerului să se modifice cît mai puțin.

Deseori verificarea eficacității ingredienților este limitată numai la funcțiunea pe care trebuie să o îndeplinească, neglijîndu-se influența lor asupra proprietăților mecanice. Aceasta se referă în special la stabilizatori, pentru care nici în literatura de specialitate nu se găsesc asemenea date.

Lubrifierea prin mici adaosuri de plastifianți uzuali are dezavantajul că produce o fragilizare a CPV dure. Acest fenomen a fost studiat de mai mulți cercetători [1, 2, 3], fiecare interpretînd cauzele într-un mod diferit. În literatura materialelor plastice nu s-a publicat un studiu privind lubrifianții pentru CPV. Indicațiile care se găsesc sînt foarte sumare și se referă la limitele cantităților de adăugat și la modul lor de înglobare.

La ICECHIM, în cadrul unor probleme de compoundare a CPV dure, s-a studiat influența unor ingredienți asupra proprietăților mecanice. În cele ce urmează redăm rezultatele, observațiile și interpretarea influenței unor ingredienți asupra proprie-

tăților mecanice. În toate cazurile studiate s-a putut stabili o legătură între compatibilitatea ingredienților cu CPV și valorile proprietăților mecanice.

Compoundare și metode de încercare

La toate șarjele experimentale, compoundarea și obținerea plăcilor în grosimile convenabile erau aceleași, și anume:

a) Amestecarea manuală a componenților într-o capsulă de porțelan.

b) Vălțuirea timp de 10 min pe un valț de laborator, temperatura cilindrilor fiind 155—160°C.

c) Presarea unor plăci din foaie vălțuită, cu o presă încălzită cu abur, la 155—160°C.

Fiecare șarjă conținea 100 g CPV, cu adaosurile respective de ingredienți. În cele ce urmează, adaosurile de ingredienți sînt date în procente de greutate, raportate la polimer.

Încercarea la șoc s-a efectuat conform STAS 5811-58, cu un ciocan pendular de 40 kgfcm, pe epruvete standard necrestate de 50×6×4 mm, la temperatura camerei. Cifrele din tabele exprimă numărul de epruvete care nu s-au rupt, din 10 epruvete încercate. Epruvetele s-au tăiat cu mașina de rabotat, din plăci presate de 4 mm grosime.

Încercarea la tracțiune s-a efectuat pe epruvete STAS 3888-53, avînd lățimea de 6,5 mm, cu viteza clemei de 100 mm/min. Epruvetele s-au tăiat prin ștanțare dintr-o placă presată de aproximativ 1 mm grosime, după o prealabilă încălzire a plăcii cu raze infraroșii. Pentru fiecare determinare s-au utilizat cîte trei epruvete.

Încercarea la încovoiere s-a efectuat pe epruvete de 50×6×4 mm, cu distanța între reazeme de 34 mm. Pentru fiecare determinare s-au utilizat cîte trei epruvete.

Capacitatea de curgere a compoundului s-a determinat cu un plastometru de extrudere, utilizat la determinarea indicelui de fluiditate a polietilenei [4]. Datorită fluidității scăzute a CPV dure în comparație cu a polietilenei, s-au introdus următoarele modificări:

— duza are forma și dimensiunile din figura 1;

— ansamblul piston-greutate adițională cîntărește 10,1 kg;

— determinarea se face la 200 ± 0,5°C.

Stabilitatea termică a compoundului s-a determinat prin metoda indicată de STAS 6032-59.

Substanțe utilizate	*Denumirea în prezenta lucrare*
CPV de suspensie, produsă de Uzinele chimice Turda	Rovinil-S
Parafină tehnică STAS 57-49	Parafină
Parafină clorurată cu 14% clor	Paraclor-14
Stearat de cadmiu	Stearat de Cd
Rășină epoxi (produs de condensare între *p*, *p'*-dioxi-difenil-propan și epiclorhidrină) cu 20% cifră epoxi	Epoxi-20
Rășină epoxi (produs de condensare între *p*, *p'*-dioxi-difenil-propan și epiclorhidrină) cu 15% cifră epoxi	Epoxi-15
Dibutilftalat	DBF
Parafină clorurată cu 42% clor	Paraclor-42
Dioctil-sebacat	DOS

1. Influența parafinei, a Paraclor-14 în diverse concentrații și a adaosului de 2% stearat de cadmiu

Tabela 1

Denumirea și cantitatea ingredienților	Rovinil-S, K = 54,6				Rovinil-S, K = 59,5				Rovinil-S, K = 64,8			
	C, g/3 min	Rezistența la șoc,	σ_r, kgf/cm²	A_r, %	C, g/3 min	Rezistența la șoc,	σ_r, kgf/cm²	A_r, %	C, g/3 min	Rezistența la șoc,	σ_r, kgf/cm²	A_r, %
1 Rovinil-S fără ingredienți (martor)	2,9	10	580	23	1,3	7	560	22	0,9	10	600	25
2 Stearat de cadmiu, 2%	26,2	8	545	22	2,8	6	560	26	2,6	6	580	28
3 Stearat de cadmiu 2% Parafină, 1%	43,0	7	525	25	7,9	6	570	21	2,7	6	545	19
4 Stearat de cadmiu, 2% Parafină, 2%	60,6	2	485	16	15,0	1	465	19	3,1	0	370	5
5 Stearat de cadmiu, 2% Paraclor-14, 1%	41,5	7	550	16	8,9	10	550	23	2,8	8	535	33
6 Stearat de cadmiu, 2% Paraclor-14, 2%	78,0	8	480	18	11,8	6	525	20	3,5	10	525	26
7 Stearat de cadmiu, 2% Paraclor-14, 3%	105,0	9	490	22	13,7	10	510	22	4,4	9	520	29
8 Stearat de cadmiu, 2% Paraclor-14, 4%	65,0	0	390	13	9,8	0	310	4	1,8	1	380	9

C — capacitatea de curgere, în g/3 min; σ_r — rezistența la tracțiune; A_r — alungirea relativă la rupere.

asupra capacității de curgere, rezistenței la șoc, rezistenței și alungirii la tracțiune este redată în tabela 1.

Discuția rezultatelor din tabela 1

a) Limita de compatibilitate a lubrifianților (parafină, Paraclor-14) se pune clar în evidență prin valorile proprietăților mecanice. La depășirea limitei de compatibilitate corespunzînd cu 2% parafină, respectiv 4% Paraclor-14, valorile rezistenței la șoc, rezistenței la tracțiune și alungirii la rupere prezintă o scădere bruscă, bine marcată, iar foaia vălțuită devine opacă.

Explicația acestor fenomene este probabil următoarea: pînă la atingerea limitei de compatibilitate, polimerul formează cu ingredienții o soluție solidă, omogenă, iar valorile proprietăților mecanice — deși mai mici decît ale polimerului necompoundat — sînt totuși destul de apropiate de acestea. Cînd cantitatea de ingredienți depășește o anumită valoare, o parte nu se dizolvă în polimer, ci formează o fază solidă fin dispersată. Datorită indicelui de refracție diferit al fazei dispersate, foaia este opacă. Faza dispersată acționează ca o incluziune de material străin provocînd scăderea valorilor proprietăților mecanice; foaia vălțuită este casantă, spărgîndu-se la îndoire bruscă de 180°.

În figura 2 sînt reprezentate diagramele de tracțiune « efort unitar-alungire » a CPV dure, « casantă » și « necasantă ». Comportarea la solicitări mecanice a acestor două tipuri este asemănătoare cu a fontei și a oțelului. La CPV dură « casantă » avem numai deformație elastică, urmată de rupere (ca la fontă). La materialul « necasant », deformația elastică este urmată de deformații plastice, cînd forța depășește o anumită valoare.

Suprafața cuprinsă între curba și axa absciselor reprezintă energia specifică E_s, consumată la ruperea epruvetei.

Din integrarea grafică rezultă că la CPV dură « casantă » valoarea lui E_s este aproximativ 250 kgfcm/cm², iar la cea « necasantă » — aproximativ 650 kgfcm/cm², deci de 2,6 ori mai mare.

La viteza clemei de tracțiune de 5 mm/min, alungirile plastice ale materialului necasant atingeau 6—7 cm, ceea ce denotă că la viteze mici de solicitare relaxarea macromoleculelor este favorizată. Pentru ca proprietățile compoundului la solicitare prin șoc să fie bune, ingredienții nu trebuie să afecteze defavorabil viteza de relaxare a CPV. Relaxarea constă în deplasarea macromoleculelor unele față de celelalte, macroscopic, în deformație viscoelastică sau plastică ireversibilă.

b) Comportarea mai bună a Paraclor-14 se explică prin polaritatea moleculei. Polaritatea conferă o compatibilitate mai bună și o solubilizare mai rapidă a parafinei clorurate în CPV decît a parafinei nepolare. Cantitatea dizolvabilă pentru un ingredient dat depinde de durata, intensitatea și temperatura amestecării pe valț (sau alt aparat de malaxare încălzit) și într-o anumită măsură de valoarea K a CPV.

Mărirea duratei de vălțuire ca factor de îmbunătățire a calității CPV dure, lubrifiată cu parafină, a fost observată mai de mult și este aplicată la compoundarea industrială a CPV dure pentru tuburi, plăci etc. S-a presupus că prelungirea duratei de expunere a polimerului la acțiunea căldurii are drept consecință reticularea macromoleculelor, mărindu-se astfel rezistența la șoc a compoundului. Considerăm

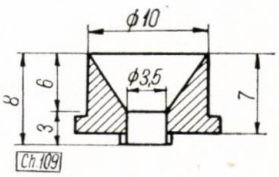


Fig. 1.

această explicație ca puțin plauzibilă din următoarele motive:

— reticularea ar avea drept consecință micșorarea rezistenței la șoc, deoarece împiedică alunecarea macromoleculelor unele față de celelalte (relaxarea);

— amestecul avînd compoziția:

Rovinil-S (K = 70,4)	100 g
Parafină	2 g
Stearat de Cd	2 g,

vălțuit timp de 10, 20, respectiv 30 min, avea capacitatea de curgere de 0,30—0,34, respectiv 0,48 g/3 min. Deci prin mărirea duratei de vălțuire nu s-a produs o reticulare care s-ar fi manifestat printr-o scădere a fluidității.

K. Thinius [5] arată, prin rezultate experimentale, că sub acțiunea căldurii se produce ruperea macromoleculelor CPV și abia la o fază înaintată de degradare are loc o reticulare. În această fază, polimerul pierde complet proprietățile termoplastice.

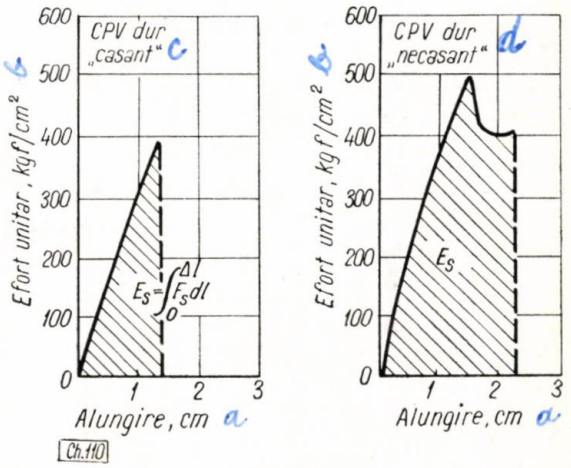


Fig. 2.

Mărirea duratei de vălțuire, pentru solubilizarea completă a adaosului de parafină, se face în dauna productivității valțurilor. Prin lubrifierea cu clorparafină, durata de vălțuire poate fi redusă considerabil, realizîndu-se astfel o creștere corespunzătoare a productivității aparatului.

2. Rezultatele încercărilor din tabela 2 se referă la şarje experimentale conţinînd — în afară de ingredienţii specificaţi în tabelă — Rovinil-S cu valoarea $K = 70{,}4$ şi 2% Paraclor-14.

Tabela 2

Denumirea şi cantitatea de ingredienţi (+2% Paraclor-14) a	Stabilitatea termică, min-s b	Rezistenţa la şoc c	σ_r, kgf/cm² d	σ_i, kgf/cm²	E_i, kgf/cm²
1 Epoxi-20, 4%	13′50′	0	590	—	—
2 Epoxi-20,3% Stearat de Cd, 1%	24′18″	9	540	980	39 700
3 Epoxi-20, 2,5% Stearat de Cd, 1,5%	17′50″	6	515	955	38 700
4 Epoxi-20, 2% Stearat de Cd, 2%	16′15″	7	510	930	33 200
1 Epoxi-15, 4%	13′15″	5	560	970	38 800
2 Epoxi-15, 3% Stearat de Cd, 1%	22′40″	7	530	950	38 200

σ_i — rezistenţa la încovoiere; E_i — modul de elasticitate la încovoiere.

Discuţia rezultatelor din tabela 2

a) Răşina epoxi, datorită polarităţii sale, are o compatibilitate foarte bună cu CPV, foaia vălţuită avînd transparenţa sticlei. Efectul negativ al acestei compatibilităţi « prea bune » este rezistenţa scăzută a compoundului la solicitare prin şoc. Rezistenţa la tracţiune nu este însă afectată.

Efectul negativ este mai pronunţat la Epoxi-20 decît la Epoxi-15, al cărei conţinut în grupe epoxidice polare este mai scăzut.

b) Prin înlocuirea unei fracţiuni de răşină epoxi cu stearat de cadmiu — care conţine o catenă hidrocarbonată lungă nepolară — se ameliorează considerabil rezistenţa la şoc şi se micşorează într-o mică măsură σ_r, σ_i, şi E_i. Stearatul de cadmiu, prin catena sa hidrocarbonată, se pare că ecranează atracţia reciprocă dintre dipolii CPV şi ai răşinii epoxi.

c) Utilizarea răşinii epoxi, care este un stabilizator netoxic [6, 7], este interesantă şi prin faptul că se obţin produse transparente plăcute ca aspect. Adaosuri mici de stearat de cadmiu sau de calciu au o acţiune sinergetică, mărind eficacitatea stabilizatoare a răşinii epoxi şi permiţînd prelucrarea CPV dure prin injecţie la temperaturi de 190—195°C. Se remarcă un maxim al stabilităţii termice la o anumită proporţie între epoxi şi stearat.

3. Adaosuri de pînă la 10—15% plastifianţi au avantajul că permit reducerea temperaturii de prelucrare cu 10—20°C fără să afecteze rigiditatea compoundului. Precum s-a arătat mai înainte, adaosurile mici de plastifianţi produc fragilizarea CPV dure. Pornind de la observaţiile privind capacitatea unor substanţe cu polaritate redusă de a ameliora rezistenţa la şoc, s-au efectuat cîteva compoundări cu diverşi plastifianţi. În tabela 3 sînt redate valorile unor proprietăţi mecanice ale CPV dure conţinînd cantităţi mici de DBF, Paraclor-42, respectiv DOS, cu şi fără adaos de stearat de cadmiu. DBF este un plastifiant foarte eficace, compatibil cu CPV în orice proporţie; Paraclor-42, prin compoziţia şi structura chimică, se aseamănă cu CPV, cu care are o bună compatibilitate, iar DOS are o compatibilitate limitată şi se utilizează în amestec cu alţi plastifianţi.

Discuţia rezultatelor din tabela 3

a) Adaosul unei substanţe, în cazul nostru, stearat de cadmiu, capabilă de a ecrana coeziunea DBF cu CPV, ameliorează rezistenţa la şoc. Reducerea forţelor de coeziune se remarcă prin valorile respective ale σ_i, σ_r şi E_i.

DBF se leagă de catenele polimerului, în absenţa stearatului de cadmiu, prin grupele sale esterice puternic polare, formînd între catene legături trans-

Tabela 3

Denumirea şi cantitatea de plastifiant a	Rezistenţa la şoc b		σ_i kgf/cm²		E_i kgf/cm²		σ_r kgf/cm²	
	fără alt adaos c	cu 2% stearat de Cd d	fără alt adaos c	cu 2% stearat de Cd d	fără alt adaos c	cu 2% stearat de Cd d	fără alt adaos c	cu 2% stearat de Cd d
1 DBF 2%	3	9	1 050	1 000	47 500	39 500	—	545
2 DBF 4%	1	9	1 050	1 000	44 500	39 500	640	500
3 DBF 6%	1	8	1 000	975	42 500	42 500	640	520
1 Paraclor-42,4%	0	8	965	970	45 000	41 000	550	500
2 Paraclor-42,6%	2	8	1 100	950	52 000	44 000	610	550
1 DOS 2%	7	8	1 020	900	48 000	34 000	560	480
2 DOS 6%	8	4	1 030	655	33 000	32 500	520	390

versale de ordinul II. Aceste legături care se adiționează la forțele de coeziune intermoleculare ale polimerului clorvinilic măresc rigiditatea și diminuează capacitatea de relaxare a materialului.

Proprietăți analoge se observă și în cazul Paraclor-42.

b) Efectul cuplului DOS — stearat de cadmiu este vădit diferit de a lui DBF — stearat de cadmiu; conținutul de stearat înrăutățește proprietățile mecanice ale compoundului, provocînd opacifierea acestuia, ceea ce denotă o dizolvare incompletă a ingredienților. Ambii ingredienți — avînd compatibilități limitate cu CPV — acționează în același sens.

Concluzii

Din cazurile discutate rezultă importanța alegerii și dozării micilor cantități de ingredienți la compoundarea CPV dure pentru ca rezistența la șoc a CPV să nu fie afectată. S-a căutat să se dea o explicație a cauzelor care provoacă fragilitatea și s-au arătat căile de evitare sau de ameliorare.

În cadrul acestei lucrări, studiul s-a limitat la cîțiva ingredienți, scopul lucrării fiind de a scoate în evidență importanța compatibilității ingredientului cu CPV pentru obținerea unor compounduri cu calități mecanice bune. Dat fiind numărul mare de lubrifianți și stabilizatori utilizați în rețepturile de compoundare a CPV, la alegerea și dozarea lor este necesar să se țină seamă de influența ingredienților asupra proprietăților mecanice. În acest sens s-au indicat unele criterii de alegere legate de structura chimică a ingredienților (polaritate, capacitate de ecranare), precum și metodica de încercare pentru stabilirea rețepturilor de compoundare. În procesul tehnologic « Obținerea granulelor din CPV dură pentru injecție și prelucrarea lor », elaborat de ICECHIM, problema compoundării și controlul de fabricație sînt tratate pe larg.

Utilizarea plastifianților în cantități mici, ca mijloc de lubrifiere, cuplați cu adaosuri de ecranare adecvate, poate fi luată în considerare pentru produse rigide la care nu se reclamă o rezistență chimică și la șoc prea mare. Avantajele pe care le oferă în procesele de prelucrare, precum și aspectul transparent și plăcut al compoundului justifică aprofundarea sistematică a problemei lubrifierii cu plastifianți.

Pentru aprecierea cantitativă a influenței adaosului de ingredienți la compoundurile de CPV dură este indicat ca, drept bază de comparație, să fie luate proprietățile mecanice și reologice ale CPV care nu conține nici un ingredient.

Bibliografie

1. Ghersa, P. În: Modern Plastics, nr. 10 (oct.), 1958, p. 135.
2. Fuchs, O. și Frey, H. În: Kunststoffe, nr. 5 (mai), 1959, p. 213.
3. Horsley, R. A. În: Modern Plastics Progress, nr. 1 (ian.), 1957, p. 77.
4. * * * STAS 6906-59.
5. Thinius, K. În: Chemische Technik, nr. 2 (febr.), 1952, p. 84.
6. Danusevski, A. S. și alții. În: Plasticeskie Massî, nr. 7 (iul.), 1960, p. 43—45.
7. Studzinska, L. În: Przemysl Chemiczny, nr. 9 (sept.), 1956, p. 382.

Uzinele chimice Turda — instalația de electroliză.

Rubrica tînărului inginer

Metode de analiză a schimbătorilor de ioni

D. Costian

Ponderea schimbătorilor de ioni în economia națională este din ce în ce mai mare, astfel că stabilirea unor metode adecvate de analiză va constitui un îndreptar util pentru caracterizarea ioniților de fabricație indigenă și pentru compararea cu produsele similare străine.

Materialul de bază al acestui articol este constituit de normele tehnice și standardele pentru ioniții de fabricație sovietică, cît și de încercările proprii de laborator (în special în privința caracteristicilor volumetrice ale ioniților) (punctul *4* — punctul *11*).

Determinarea caracteristicilor generale ale ioniților

1. Prelevarea probei

Prelevarea probei se efectuează cu o sondă care se introduce pînă în fundul ambalajului în nu mai puțin de două locuri. Greutatea totală a probei trebuie să reprezinte 1% din cantitatea totală de schimbător de ioni.

Din porțiunile prelevate se constituie proba medie care se introduce într-un borcan de sticlă curat, uscat, închis etanș cu dop de cauciuc.

2. Determinarea granulației

Cernerea ionitului se efectuează într-un aparat de sortare cu site conform STAS 1077—50. Se folosește un pachet compus din capac, două site corespunzînd limitelor granulației prevăzute de condițiile tehnice și o cutie colectoare la bază. Pentru analiza granulometrică se folosește un set complet de site. Aparatul de sortare va avea 140—150 curse/min.

Proba de ionit de 100 g cîntărită cu precizie de 0,1 g se încarcă pe sita superioară, se montează capacul și se pune în funcțiune aparatul de sortare. După cinci minute, aparatul se oprește și se demontează ansamblul, cîntărind fracțiunile cu aceeași precizie.

Greutatea fracțiunii exprimată în grame reprezintă conținutul procentual al fracțiunii date în produsul inițial [1].

3. Determinarea umidității

Într-o fiolă de cîntărire cu diametrul de 50 mm și înălțimea 30—35 mm se cîntăresc 2—3 g schimbător de ioni cu precizie de ± 0,01 g, apoi se usucă la 105°C pînă la greutate constantă. Înainte de cîntărire, fiola cu capacul închis se răcește în exsicator 30 min [1].

$$\text{Umiditatea } W = \frac{(G_1 - G_2) \cdot 100}{G_1}, \ \%,$$

în care:

G_1 este greutatea probei înainte de uscare, g;

G_2 — greutatea probei după uscare la 105°C, g.

4. Determinarea densității aparente a produsului neîmbibat

Se cîntărește rapid o probă de ionit, aleasă astfel încît, introdusă într-un cilindru gradat, înălțimea ei să fie de cinci ori mai mare decît diametrul cilindrului. După introducerea probei, granulele se tasează prin baterea fundului cilindrului de o placă de lemn [2].

Densitatea aparentă în stare neîmbibată $\rho_1 = \frac{G}{v}$, g/ml, în care:

G este greutatea probei, g;
v — volumul probei, ml.

5. Determinarea densității aparente a produsului îmbibat

Peste proba de schimbători de ioni cîntărită, care se află în cilindrul gradat de la determinarea precedentă și ocupă volumul v, se introduce un volum cunoscut de apă distilată v_1, astfel încît să acopere și să depășească nivelul ionitului.

Se închide cilindrul cu un dop și prin cîteva răsturnări se lasă să decanteze liniștit ionitul citind volumul v'. Apoi se tasează ionitul bătînd ușor fundul cilindrului de o placă de lemn, pînă cînd volumul nu se mai contractă, și se face o nouă citire v''.

Se consideră ca volum al ionitului în stare îmbibată media aritmetică a celor două valori $v_2 = \frac{v' + v''}{2}$ [1].

Densitatea aparentă a ionitului îmbibat $\rho_2 = \frac{G}{v_2}$, g/ml.

6. Determinarea volumului specific interstițial

În continuarea determinării precedente se citește volumul total de apă și ionit v_3, din care se obține, prin diferență, volumul stratului de apă superior stratului de schimbător de ioni $v_4 = v_3 - v_2$. Pentru determinarea volumului interstițial v_i se consideră următoarea ecuație:

v_1 (apă) + v (ionit + aer) = v_3 (ionit + apă) + v_i (aer dislocuit dintre granule).

Deci volumul interstițial este

$$v_i = v_1 + v - (v_4 + v_2)$$

sau

$$v_i = v_1 + v - v_3.$$

Pentru calcularea volumului specific V_i, valoarea obținută se raportează la greutatea probei inițiale de ionit:

$$V_i = \frac{v_i}{G}, \text{ ml/g},$$

sau se exprimă procentual, considerînd volumul în stare neîmbibată $v = 100\%$:

$$V_i = \frac{v_i}{v} \cdot 100, \%.$$

7. Determinarea volumului specific de umflare

Volumul de umflare v_u reprezintă diferența dintre volumul ionitului îmbibat v_2 și volumul ionitului neîmbibat v:

$$v_u = v_2 - v.$$

Acest volum se poate calcula și indirect. Diferența dintre volumul de apă introdus în cilindru v_1 și volumul stratului de apă de deasupra stratului de ionit v_4 reprezintă suma volumului interstițial și volumului de umflare.

De aici $v_u = v_1 - v_4 - v_i$.

Volumul specific la umflare este $V_u = \frac{v_u}{G}$, ml/g.

Volumul de umflare exprimat în procente se numește grad de umflare: $U = \frac{v_u}{v} \cdot 100, \%$.

8. Determinarea conținutului de apă al ionitului neîmbibat

Calculul se face cu formula $W' = \frac{v_1 - v_4}{v_2}$, g apă/ml.

9. Determinarea densității reale a produsului neîmbibat

Volumul efectiv al ionitului v_e reprezintă diferența dintre volumul produsului neîmbibat v și volumul interstițial v_i.

Volumul efectiv se poate exprima procentual:

$$v_e = \frac{v - v_i}{v} \cdot 100, \%.$$

Densitatea reală a produsului neîmbibat:

$$\rho = \frac{G}{v_e}, \text{ g/ml}.$$

10. Determinarea densității reale a produsului îmbibat

Este mult răspîndită o metodă indirectă de determinare, care constă în suspendarea granulelor de ionit într-o soluție a cărei concentrație de produs dizolvat se variază prin diluare sau prin adăugare de substanță solidă, pînă ce ionitul plutește în interiorul soluției. Apoi se filtrează ionitul și filtratului i se determină densitatea areometric.

Pentru cationiți, în forma acidă, se folosesc soluții de H_2SO_4.

Pentru cationiți, în forma sare de sodiu, se folosesc soluții de NaCl.

Pentru anioniți, în forma bază liberă, se folosec soluții de NaOH.

Pentru anioniți, în forma clorură, se folosesc soluții de NaCl.

11. Determinarea altor proprietăți de umflare

Umflarea procentuală se calculează din volumul ionitului îmbibat v_2, raportat la volumul produsului neîmbibat $v = 100\%$.

Acest indice, alături de gradul de umflare, servește pentru aprecierea rezistenței mecanice a ioniților. Într-adevăr, variațiile de volum la îmbibare produc în exploatare distrugerea treptată a ioniților prin crăparea și sfărîmarea granulelor. Cu cît cei doi indici sînt mai mici, cu atît rezistența mecanică a schimbătorului de ioni va fi mai ridicată.

Adsorbția gravimetrică de solvent se calculează cu formula:

$$s = \frac{v_1 - v_4}{G}, \frac{g \text{ solvent}}{g \text{ ionit}}.$$

Adsorbția procentuală de solvent se calculează cu formula:

$$S = \frac{100\, s}{1 + s}, \%.$$

Acești doi indici servesc pentru reprezentarea grafică a variației îmbibării, în funcție de gradul de reticulare al ionitului.

Determinarea proprietăților de schimb ionic ale schimbătorului de ioni

Capacitatea de schimb reprezintă cantitatea de ioni schimbată de ionit în condiții determinate, exprimată în mg echiv. (mval) și raportată fie la 1 g ionit în stare uscată, fie la 1 ml ionit în stare îmbibată.

Primul mod de exprimare se utilizează în special pentru capacitatea de schimb determinată în condiții statice, iar al doilea se utilizează în special pentru determinările în condiții dinamice.

Precizarea condițiilor de lucru are o importanță covîrșitoare, deoarece rezultatele obținute variază cu metoda folosită.

Determinarea capacității de schimb a cationiților

Obținerea formei hidrogenice a cationitului este necesară cînd nu cunoaștem în ce formă se află produsul inițial, sau cînd acesta se află în formă de sare.

Se poate lucra în condiții statice sau în condiții dinamice.

a) Metoda în condiții *statice* pentru cationiții slab acizi: 200 ml cationit se introduc în apă distilată și se lasă să se îmbibe o oră, apoi se decantează apa și se adaugă un litru soluție HCl 5%. După două ore se adaugă încă trei litri soluție HCl 5%. Peste două ore, cationitul se spală cu apă distilată, prin agitare și decantare pînă la pH = 6 (indicator roșu de

metil), apoi se usucă pe hîrtia de filtru circa patru ore [3], după care cationitul se introduce într-un borcan ce se închide ermetic şi se determină umiditatea conform punctului *3*.

b) Metoda în condiţii *dinamice* pentru cationiţii puternic acizi: 200 g cationit se introduc într-o pîlnie de separare de 500 ml, avînd la fund vată de sticlă pentru reţinerea ionitului. Apoi, dintr-o sticlă plasată la un nivel superior, prevăzută cu un ştuţ la bază, se introduce o soluţie de HCl 10% pînă ce se acoperă ionitul, apoi se deschide robinetul pîlniei, reglînd debitul HCl la 150—200 ml/h. Spălarea cu acid se efectuează timp de opt ore, avînd grijă ca în pîlnie nivelul să nu scadă sub cel al produsului. După aceasta, cationitul se spală cu apă distilată, pînă ce efluentul devine neutru la metiloranj. După spălare se evacuează apa din pîlnie şi cationitul se usucă circa patru ore pe hîrtia de filtru în strat de 4—5 mm, amestecînd periodic cu spatula [3]. Produsul se închide într-un flacon cu dop ermetic şi i se determină umiditatea conform punctului *3*.

12. Determinarea capacităţii de schimb statice a cationiţilor

Se ia o probă de cationit de circa 2 g, cîntărind cu o precizie de $\pm 0{,}01$ g, şi se introduce într-un balon conic de 200 ml, adăugînd 100 ml soluţie A cu factor f_1. Se închide apoi cu un dop balonul şi se lasă să stea T ore, agitînd periodic. Apoi se pipetează 25 ml soluţie limpede şi se titrează cu p ml soluţie B, factor f_2, indicator metiloranj [3].

	A	B	T	Formula de calcul
Cationiţi puternic acizi	NaOH 0,1 n	H_2SO_4 0,1 n	10	$Q = \dfrac{100 f_1 - 4pf_2}{10 G}$;
sau	NaCl 0,1 n $CaCl_2$ 0,1 n.	NaOH 0,1 n	10	$Q = \dfrac{4pf_2}{10 G}$,
Cationiţi slab acizi	NaOH 0,5 n	HCl 0,5 n	22	$Q = \dfrac{100 f_1 - 4pf_2}{2G}$.

G reprezintă cantitatea de cationit uscat conţinută în proba analizată, g.

O metodă mult utilizată pentru determinarea capacităţii de schimb statice este titrarea potenţiometrică. Metoda permite în plus şi stabilirea naturii mono- sau polifuncţionale a ionitului după alura curbei de titrare.

Aparatura constă dintr-un *p*H-metru ai cărui electrozi de sticlă şi de calomel se introduc într-un pahar de 250 ml, în care se află circa 5 g cationit în formă acidă, cîntărit cu precizie de $\pm 0{,}01$ g, şi 150 ml soluţie NaCl 0,01 n. Agitarea o efectuează un agitator cu paletă cu 800 rot/min. Titrarea se face cu soluţie NaOH 0,5 n, adăugată în porţiuni de 1 ml. Citirile se fac la *p*H-metru, la 1,5 min după introducerea porţiunii de 1 ml NaOH, şi după încă 15 s se introduce o nouă porţiune [4].

13. Determinarea capacităţii de schimb dinamice a cationiţilor [1]

Capacitatea de schimb dinamică este considerată epuizată în momentul trecerii ionului captat în filtrat.

În calcule se ia în consideraţie doar capacitatea de schimb stabilită pentru un consum specific economic şi bine determinat (pentru reproductibilitatea datelor) de agent de regenerare. De aceea, în cele ce urmează, paralel cu ciclul de schimb, se va examina şi problema regenerării.

Aparatura constă dintr-un tub de sticlă cu diametrul interior de $16{,}5 \pm 0{,}5$ mm şi înălţimea minimă de 850 mm. La partea inferioară se află un strat de vată de sticlă sau o placă de sticlă poroasă pentru reţinerea granulelor de ionit mai mari de 0,25 mm. Capătul inferior efilat este prevăzut cu un robinet şi un ştuţ de golire. Sub acest ştuţ se află un cilindru gradat de 250 ml pentru colectarea fracţiunilor. Alimentarea coloanei se face dintr-un flacon de 5 l cu tub pentru egalizarea debitului, care comunică, printr-un ştuţ de golire cu robinet, cu un tub de cauciuc introdus printr-un dop la partea superioară a coloanei. Flaconul se află la 1 m deasupra coloanei.

Cationitul se cerne printr-o sită de 0,25 mm, iar din fracţiunea mare se cîntăreşte, cu o precizie de $\pm 0{,}01$ g, o asemenea cantitate încît îmbibată în apă să ocupe un volum de 100 ± 5 ml, determinat conform punctului 5. Calculul acestei cantităţi se va face utilizînd densitatea aparentă a produsului îmbibat.

Proba se introduce apoi într-un cilindru de 250 ml care conţine circa 125 ml apă şi se lasă să se îmbibe timp de 24 ore, în repaus. Apoi se trece ionitul cantitativ în coloană şi se spală cu un curent ascendent de apă distilată, pentru afînarea şi dezaerarea stratului. Se opreşte spălarea, se lasă să se depună granulele de cationit, apoi se scurge apa pînă la nivelul stratului de ionit.

Coloana cu cationit se regenerează cu o soluţie de H_2SO_4 $1 \pm 0{,}2\%$, în curent descendent, cu debitul $0{,}5 \pm 0{,}1$ l/cm² h.

Observaţie. Toate debitele utilizate la determinarea capacităţilor de schimb dinamice sînt calculate pentru secţiunea liberă a coloanei (neumplută cu ionit).

Consumul de H_2SO_4 100% este

$$A = 147 \frac{Q \cdot v}{1\,000}, \text{ g},$$

în care:

147 este norma de consum specific de H_2SO_4, g/val cationit în forma acidă (de trei ori cantitatea teoretică);
Q — capacitatea de schimb presupusă a cationitului mval/ml;
v — volumul probei de cationit îmbibate, ml.

După regenerare, cationitul se spală cu apă distilată în curent descendent cu un debit de $1 \pm 0{,}2$ l/cm² h, pînă cînd aciditatea efluentului scade sub 1 mval/l şi concentraţia ionilor de calciu sub 0,05 mval/l.

Pentru a se evita precipitarea $CaSO_4$, regenerarea şi spălarea se fac continuu, fără pauză între ele. Se poate înlocui H_2SO_4 cu cantitatea echivalentă de HCl.

Determinarea capacităţii de schimb dinamice se efectuează trecînd o soluţie de $CaCl_2$ $3{,}5 \pm 0{,}1$ mval/l, în curent descendent, cu un debit de $1 \pm 0{,}1$ l/cm² h, colectînd efluentul în fracţiuni de 250 ml, cărora li se determină aciditatea prin titrare cu NaOH 0,1 n, în prezenţa metiloranjului, şi concentraţia Ca^{2+} prin titrare cu oleat de potasiu, conform GOST 5695-53. Operaţia se consideră terminată cînd concentraţia calciului în efluent depăşeşte 0,05 mval/l, sau aciditatea scade sub 0,05 mval/l (punct final).

Capacitatea de schimb dinamică

$$Q = \frac{v_1 N}{v}, \text{ mval/ml},$$

în care:

v_1 este cantitatea de efluent trecută pînă la punctul final, l;
v — volumul probei de cationit îmbibat, ml;
N — concentraţia soluţiei de $CaCl_2$, mval/l.

Prima determinare nu se ia în consideraţie, deoarece proba analizată a fost poate prelucrată în condiţii diferite. Rezultatul se calculează ca medie aritmetică a două determinări succesive de capacitate de schimb a căror diferenţă să fie de maximum 5% din valoarea mai mică, lucrînd la un consum identic de reactivi de regenerare.

Consumul specific real de H_2SO_4 100% se calculează din datele experimentale, astfel:

$$K = \frac{C \cdot w}{N \cdot v}, \text{ g/val},$$

în care:

C este concentraţia soluţiei de regenerare, g/l;
v — cantitatea de efluent trecută pînă la punctul final, l;
w — cantitatea de soluţie de acid necesară regenerării, ml;
N — concentraţia soluţiei iniţiale de $CaCl_2$, mval/l.

Valoarea K nu trebuie să difere de 147 g H_2SO_4/val decît cu maximum $\pm 10\%$.

Capacitatea de schimb trebuie recalculată apoi cu formula:

$$Q_{147} = \frac{(Q'' - Q')(147 - K_1)}{K_2 - K_1}, \text{ mval/ml},$$

în care:

Q' este capacitatea de schimb pentru consumul specific de H_2SO_4 $K_1 < 147$;

Q'' — capacitatea de schimb pentru consumul specific de H_2SO_4 $K_2 > 147$.

Determinarea capacității dinamice se poate face în ciclul hidrogenic și cu soluții de $NaHCO_3$ în loc de $CaCl_2$ în condiții identice, determinînd alcalinitatea fracțiunilor de efluent prin titrare cu HCl 0,05 *n*, în prezența roșului de metil, pînă la un punct final corespunzînd la depășirea a 0,15 mval/l alcalinitate.

Pentru determinare în ciclul sodic se lucrează cu soluție de $CaCl_2$ în condițiile descrise anterior, folosind aceleași formule de calcul, cu modificarea fazei de regenerare, care se face cu o soluție de NaCl $8\pm1\%$, la debit de $0{,}4\pm0{,}1$ l/cm² h, și spălare cu apă distilată la același debit, pînă cînd concentrația clorurilor scade sub 130 mg/l, iar a Ca^{2+} sub 0,05 mval/l.

Norma de consum specific de NaCl este 205 g/val (3,5 ori valoarea teoretică), iar capacitatea de schimb recalculată va fi Q_{205}, cu modificarea corespunzătoare a formulei de calcul.

Determinarea capacității de schimb a anioniților

14. Determinarea capacității de schimb statice a anioniților

Obținerea formei clorură a anioniților este necesară cînd nu se cunoaște în ce formă se află produsul inițial, sau cînd nu se află în formă de clorură. Pentru aceasta se cîntăresc, cu precizie de $\pm0{,}01$ g, 5 g anionit și se introduc într-o pîlnie de separare care are la fund vată de sticlă pentru reținerea granulelor de anionit și apoi se tratează cu 1 l HCl *n*. Se face apoi o spălare cu alcool, pînă cînd efluentul devine neutru la metiloranj. Proba astfel preparată se tratează într-un pahar cu exact 1 l soluție Na_2SO_4, sau cu exact 1 l soluție de amoniac 1%. După 30 min se ia o probă alicotă de 100 ml și se titrează cu soluție $AgNO_3$ 0,1 *n* indicator K_2CrO_4 [5].

Capacitatea de schimb statică

$$Q = \frac{a \cdot f}{G}, \text{ mval/g},$$

în care:

a reprezintă ml soluție $AgNO_3$ 0,1 *n* folosită la titrare;

f — factorul soluției de $AgNO_3$ 0,1 *n*.

Și în acest caz se poate utiliza cu succes titrarea potențiometrică.

Aparatura constă dintr-un *p*H-metru cu gradații pentru mV, ai cărui electrozi de calomel și de sîrmă de argint se introduc într-un pahar de 250 ml în care se află 5 g anionit în forma clorură, cîntărite cu o precizie de $\pm0{,}01$ g, și 150 ml soluție Na_2SO_4 0,01 *n*. Agitarea se efectuează cu un agitator cu palete, iar titrarea se face cu soluție $AgNO_3$ 0,5 *n* în porțiuni de 1 ml, după procedeul analog descris la punctul 12 [4].

15. Determinarea capacității de schimb dinamice a anioniților [1]

Pregătirea și introducerea probei în coloana de schimb ionic se fac conform celor arătate la punctul *13*, ca și pentru cationiți, înlocuind îmbibarea în apă a granulelor cu operația de neutralizare a excesului de acizi eventual prezent în produs, folosind circa 400 ml soluție NaOH sau amoniac 5%, 450 ml soluție $NaHCO_3$ 10% sau 300 ml soluție Na_2CO_3 10%, la un contact de 24 de ore.

Regenerarea se face cu soluție $NaHCO_3$ $4\pm0{,}2\%$, la un debit de $0{,}4\pm0{,}1$ l/cm² h, norma de consum specific de $NaHCO_3$ 100% fiind 168 g/val (dublul valorii teoretice). Formulele de calcul rămîn aceleași ca la cationiți, cu modificarea acestei valori. Capacitatea de schimb recalculată va fi Q_{168}.

Spălarea se face cu apă distilată la același debit ca la regenerare, pînă cînd alcalinitatea efluentului scade sub 0,2 mval/l.

Ciclul de adsorbție se efectuează cu soluția de H_2SO_4 $3{,}5\pm0{,}1$ mval/l, la un debit de $1\pm0{,}1$ l/cm² h, colectînd fracțiuni de 250 ml, pînă cînd aciditatea lor crește peste 0,05 mval/l (punctul final).

Dozarea se face prin titrare cu NaOH 0,01 *n*, în prezența roșului de metil.

În loc de H_2SO_4 se poate utiliza, pentru determinarea capacității de schimb dinamice, acid clorhidric sau acid acetic, cu observația că, în primul caz, pe lîngă aciditate se va face și dozarea clorurilor conform GOST 4245-48, punctul final fiind 0,05 mval/l, iar în al doilea caz, dozarea se face prin titrare în prezența fenolftaleinei, punctul final fiind 0,2 mval/l.

Pentru anioniții puternic acizi se poate lucra și în ciclul hidroxilic, utilizînd regenerarea cu NaOH $4\pm0{,}2\%$ la debitul de $0{,}4\pm0{,}1$ l/cm² h, și spălarea cu apă distilată la același debit, pînă cînd alcalinitatea scade sub 0,2 mval/l, urmată de ciclul de adsorbție cu soluție NaCl $1\pm0{,}1$ mval/l cu debitul de $1\pm0{,}1$ l/cm² h, pînă la punctul final de 0,5 mval/l.

Dozarea fracțiunilor de efluent se face cu HCl 0,1 *n*, în prezența fenolftaleinei.

Formulele de calcul sînt aceleași. cu modificarea consumului specific de agent de regenerare la 200 g/val NaOH 100% (de 5 ori cantitatea teoretică).

16. Determinarea stabilității chimice a schimbătorilor de ioni, după oxidabilitatea filtratului [1]

Determinarea se aplică numai ioniților de natură organică.

Tendința de peptizare a ioniților depinde de natura ionilor mobili care intră în compoziția lor, și ea se poate modifica considerabil în decursul exploatării. Pentru acest motiv, determinarea oxidabilității se efectuează doar în cazul efluentului obținut la ultimul ciclu al schimbului H^+ sau Na^+ cu ioni Ca^{2+} pentru cationiți, respectiv al schimbului cu SO_4^{2-} pentru anioniți.

Pentru analiză se constituie (prin amestecare) o probă medie de filtrat obținută de la ultimul ciclu al determinării capacității de schimb dinamice a ionitului respectiv, și din ea se ia prin pipetare o probă de 100 ml care se introduce într-un balon conic de 250 ml.

Se adaugă probei 10 ml H_2SO_4 (1 : 4) și exact 20 ml $KMnO_4$ 0,01 *n*. Conținutul balonului se fierbe 15 min (considerate de la începutul fierberii). Dacă soluția devine incoloră se mai adaugă încă 10—15 ml $KMnO_4$ 0,01 *n* în picături (din biuretă). Apoi se mai fierbe încă 10 min, și în soluția fierbinte se adaugă 10—15 ml exact măsurați de acid oxalic 0,01 *n* (pînă la dispariția completă a precipitatului de MnO_2) și excesul de acid oxalic se titrează cu aceeași soluție de $KMnO_4$ 0,01 *n* pînă la colorație roz, în soluție fierbinte.

Oxidabilitatea filtratului se calculează cu formula:

$$X_2 = (a - a_1)\ 10 \cdot 0{,}08 = 0{,}8\ (a - a_1),\ \text{mg } O_2/\text{l},$$

în care:

a este cantitatea totală de soluție $KMnO_4$ 0,01 *n* exact consumată, ml;

a_1 — cantitatea de soluție $(COOH)_2$ 0,01 *n* exact consumată, ml.

1 ml soluție $KMnO_4$ 0,01 *n* corespunde la 0,08 mg O_2.

În mod analog se determină oxidabilitatea apei distilate inițiale X_1.

Stabilitatea chimică a ionitului va fi:

$$X = X_2 - X_1,\ \text{mg } O_2/\text{l}.$$

Din cele expuse rezultă necesitatea de a executa determinările în ordinea indicată, datorită corelațiilor existente între diferitele caracteristici ale schimbătorilor de ioni.

Bibliografie

1. * * * GOST 5695-53. Substanțe schimbătoare de ioni. Metode de încercare.
2. Ionescu, T. D. Schimbători de ioni, Editura tehnică, București, 1961.
3. Saldadze, K. M., Paşkov, A. B. și Titov, V. S. În: Ionoobmenniie vîsokomolekulearnîe soedinenia, Goshimizdat, Moscova, 1960.
4. Blaszkowska, Z. și Szeperl, A. G. În: Przem. Chem., vol. **30**, 1951, p. 169.
5. Fischer, S. și Kunin, R. În: Analyt. Chem., vol. **27**, 1955, p. 1191.

LABORATOR

I. Grecu şi Elena Curea

Tiocianaţi metalici ai hidrazidei acidului izonicotinic

5. Aplicaţii la dozarea zincului şi hidrazidei acidului izonicotinic

În ultimii ani, în literatura de specialitate au fost publicate mai multe lucrări privitoare la compuşii formaţi de unii sulfaţi ai metalelor de tranziţie cu hidrazida acidului izonicotinic (INH).

Astfel, Akiyama, Fujita, Iujiwara [1] au constatat că INH formează cu ionul Cu^{2+}, la *p*H 4,3—4,4, un precipitat albastru-verzui, cu ionul Cd^{2+}, la *p*H 4,4—4,5, un precipitat alb, iar cu ionul Hg^{2+}, la *p*H 4,8—5,8, tot un precipitat alb, cu compoziţia $2INH \cdot 2Hg(NO_3)_2$.

Sorkin, Roth şi Erlenmeyer [7], studiind influenţa ionului Cu^{2+} asupra acţiunii antituberculoase a INH, descriu formarea unui complex de culoare albastru-deschis cu compoziţia $[Cu(INH)]SO_4H^- \cdot 2H_2O$ a cărui activitate în vitro este de zece ori mai mare decît a INH.

Foye şi Duval [2], cercetînd acţiunea tuberculostatică a INH în prezenţa ionilor de Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, au constatat că ea formează cu sulfaţii metalelor amintite chelaţi cu raportul între INH : Me^{2+} de 1 : 1 sau 2 : 1, în care acţiunea INH nu se schimbă sau chiar creşte.

Neuzil şi Segonne [6, 8] au studiat şi ei compuşii complecşi formaţi de INH în prezenţa sulfaţilor de cupru, zinc, cadmiu şi mangan şi acţiunea biologică a INH cu diferiţi acizi organici în prezenţa sau în absenţa ionilor metalici amintiţi.

Deoarece adiţia aminelor la diferiţi ioni metalici depinde şi de natura anionilor, iar anionul SCN^- favorizează în general adiţia bazelor organice, cercetările autorilor din ultima vreme au avut ca obiect studiul tiocianaţilor metalici ai hidrazidei acidului izonicotinic nedescrişi în literatură, urmărind prepararea, structura şi eventualele lor aplicaţii analitice.

Astfel s-a arătat [3] că INH formează cu unii ioni ai metalelor de tranziţie, în prezenţa sulfocianurii de amoniu în exces, izonicotinhidrazidotiocianaţii respectivi, de tipul:

$[Me^{II}(INH)]_x(SCN)_2$ în care $Me^{II} = Cd^{2+}$, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} sau $[Me^{II}(INH)](SCN)$ în care $Me^{II} = Cu^{2+}$.

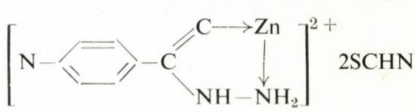
Dintre izonicotinhidrazidotiocianaţii metalici preparaţi, cei de cupru, cadmiu şi zinc sînt cel mai greu solubili în apă, ceea ce a permis elaborarea unor noi metode gravimetrice de determinare a cuprului şi cadmiului [3] şi a izoniazidei [4, 5]. Proprietăţile izonicotinhidrazidotiocianatului de zinc — pulbere cristalină, albă, stabilă la aer şi la încălzire, puţin solubilă în apă rece — au permis elaborarea unei noi metode de dozare gravimetrică, atît a zincului cît şi a INH, prin cîntărirea directă a substanţei.

Analiza substanţei obţinute, după tehnica indicată în continuare, a condus la următoarele rezultate, care corespund formulei:

$[Zn(C_6H_7ON_3)](SCN)_2$ (318,69 g) găsit, %: Zn 19,92; N 21,49; S 20,69; calculat, %: Zn 20,51; N 21,97; S 20,11.

Zincul a fost dozat sub formă de $ZnNH_4PO_4$, azotul — prin micrometoda Pregl, iar sulful — sub formă de $BaSO_4$, după o prealabilă oxidare şi distrugere a substanţei organice cu permanganat de potasiu, în mediu alcalin.

În analogie cu formularea dată de autorii citaţi [2, 6, 7], unor sulfaţi metalici ai INH, credem că izonicotinhidrazidotiocianatul de zinc este un compus chelat cu formula:



$2SCHN^-$.

Metoda de lucru

La dozarea zincului a fost aplicată următoarea tehnică de lucru:

Se dizolvă proba de sare de zinc în 15—25 ml apă distilată, se adaugă 2—3 g azotat de potasiu şi 10 ml soluţie de sulfocianură de amoniu 40% şi se tratează sub agitare cu 12—15 ml soluţie 8% şi hidrazidă a acidului izonicotinic, cînd se formează izonicotinhidrazidotiocianatul de zinc $[Zn(C_6H_7ON_3)](SCN)_2$ — precipitat microcristalin care sedimentează uşor.

Precipitatul format se poate filtra după 5—10 min printr-un creuzet filtrant de sticlă G_4.

Aducerea precipitatului pe creuzet se face cu lichidul filtrat, apoi se continuă spălarea pe creuzet cu încă de 3—4 ori cîte 2—3 ml din acelaşi filtrat. Se spală apoi de patru ori

Tabela 1

Nr. det.	Zinc în lucru, g	$[Zn(INH)](SCN)_2$ cîntărit, g	Zinc găsit g	Zinc găsit %	Eroarea absolută față de M, %	Rezultatul calculului statistic matematic
1	0,046730	0,22443	0,460410	98,52	−0,12	M = 98,64%
2	0,049534	0,23738	0,486977	98,31	−0,33	$S_M = \pm$ 0,099
3	0,049150	0,23596	0,483910	98,49	−0,15	
4	0,050144	0,24184	0,496130	99,17	+0,53	$S = \pm$ 0,34
5	0,061450	0,29701	0,609301	99,16	+0,52	α = 0,95
6	0,051311	0,25155	0,504300	98,28	−0,36	
7	0,102632	0,49210	0,100953	98,36	−0,28	A = 98,64±
8	0,103350	0,49501	0,101500	98,26	−0,38	± 0,21%
9	0,113720	0,54898	0,112705	99,10	+0,46	
10	0,121635	0,58591	0,120201	98,82	+0,18	
11	0,135510	0,65128	0,133610	98,60	−0,04	
12	0,135510	0,65112	0,133576	98,57	−0,07	

Tabela 2

Nr. det.	INH în lucru, g	$[Zn(INH)](SCN)_2$ cîntărit, g	INH găsit g	INH găsit %	Eroarea absolută față de M, %	Rezultatul calculului statistic matematic
1	0,21570	0,49052	0,211080	97,86	−0,25	M = 98,11%
2	0,22124	0,50468	0,217190	97,94	−0,17	
3	0,23253	0,52990	0,228020	98,06	−0,05	$S_M = \pm$ 0,052
4	0,23332	0,53154	0,228726	98,01	−0,10	
5	0,25661	0,58473	0,251620	98,05	−0,06	$S = \pm$ 0,18
6	0,26938	0,61456	0,264453	98,17	+0,06	
7	0,27910	0,63547	0,273450	97,98	−0,13	α = 0,95
8	0,32541	0,74210	0,320580	98,52	+0,41	
9	0,34562	0,78621	0,339630	98,27	+0,16	A = 98,11±
10	0,34811	0,79290	0,341200	98,02	+0,09	± 0,11%
11	0,35188	0,80261	0,345380	98,15	+0,04	
12	0,35912	0,81712	0,352990	98,29	+0,18	

cu cîte 1 ml apă de spălare, care conține, la 100 ml, 0,20 g INH și 1 g sulfocianură de amoniu. Se usucă apoi la etuvă, la 105°C, pînă la greutate constantă, și se cîntărește după răcire. Încălzirea peste 105°C îngălbenește ușor precipitatul.

Factorul de transformare este: $F=0{,}205147$; $\log f=\bar{1},31207$.

Exactitatea metodei a fost studiată pe cantități de zinc variind de la 0,046 la 0,135 g zinc.

Determinările au fost făcute pe soluții de sulfat de zinc al cărui titru a fost stabilit prin dozarea gravimetrică a zincului sub formă de $ZnNH_4PO_4$.

Cîteva dintre rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1. Ionii Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+}, Tl^{+} împiedică determinarea zincului, în condițiile descrise.

Dozarea hidrazidei acidului izonicotinic (INH) se face după următoarea metodă:

Izoniazida exact cîntărită se dizolvă în 20 ml apă, se adaugă 3 g nitrat de potasiu, 10 ml sulfocianură de amoniu 40% și se tratează sub continuă agitare cu soluție de acetat (sau sulfat) de zinc 10% în mic exces. Se formează un precipitat alb, microcristalin, care sedimentează ușor și care poate fi filtrat, după 5—10 min, printr-un creuzet filtrant de sticlă G_4.

Aducerea precipitatului în creuzet se face cu lichidul filtrat și se continuă spălarea precipitatului încă de 3—4 ori, cu cîte 2—3 ml din același filtrat; se spală apoi de 3—4 ori cu cîte 1 ml apă de spălare, care conține, la 100 ml soluție, 1 g sulfocianură de amoniu și 0,20 g acetat sau sulfat de zinc. Se usucă la etuvă la 105°C pînă la greutate constantă și se cîntărește după răcire.

Factorul de transformare este $F = 0{,}43032$; $\log f = \bar{1},63379$.

Exactitatea metodei a fost verificată pe două sorturi de izoniazidă farmaceutică cu p.t. 178—173°C.

Cîteva dintre rezultatele obținute sînt trecute în tabela 2.

I.M.F. — Cluj
Facultatea de farmacie
Catedra de chimie anorganică

Bibliografie

1. Akiyama, T., Fujita, N. și Jujiwara, M. În: Bulletin signalitique, **18**, nr. 11—12, dec, 1959, p. I, p. 4 209.
2. Foye, W. și Duval, R. În: Journal of the american pharmaceutical assoc., **47**, nr. 4, apr, 1958, p. 285.
3. Grecu, I. și Curea, E. În: Studii și cercetări de chimie, Cluj, **11**, nr. 2, febr, 1960.
4. Grecu, I. și Curea, E. În: Farmacia, nr. 7, iul, 1960, p. 503.
5. Grecu, I. și Curea, E. În: Farmacia, 1961, în curs de apariție.
6. Neuzil, E. și Segonne, J. În: Chemical Abstracts, **50**, 9 200 *f*, 1956.
7. Sorkin, E., Roth, W. și Erlenmeyer, H. În: Helvetica chimica acta, **35**, 1952, p. 1736.
8. Segonne, J. În: Chemical Abstracts, **51**, 13 863 *f*, 1957.

Ioana Năşcuţiu și T. Năşcuţiu
Intreprinderea de prospecțiuni și laboratoare — București
Institutul de fizică atomică

O metodă rapidă de dozare gravimetrică a bariului în prezența calciului și stronțiului

Majoritatea metodelor de dozare gravimetrică a bariului nu se pretează la determinarea acestui element în prezența celorlalte metale alcalino-pămîntoase. Acest fapt se datorește, printre altele, tendinței precipitatelor formate de a îngloba ionii de calciu și mai ales pe cei de stronțiu.

În lucrarea de față se propune o metodă de dozare gravimetrică a bariului folosind ca reactiv precipitant acidul 1-oxi-2,4-dinitro-7-naftalen-sulfonic, cunoscut sub numele de acid flavianic.

Cercetările cu izotopi radioactivi au arătat că ionii de calciu și de stronțiu sînt incluși în precipitat într-o cantitate cu mult inferioară sensibilității balanței.

În două lucrări recente [1, 2] au fost studiate reacțiile acidului flavianic cu diferiți ioni anorganici, în soluții apoase sau acide, elaborîndu-se totodată o metodă gravimetrică pentru dozarea zirconiului.

Cercetările au indicat că acidul flavianic nu formează precipitate cu următorii ioni: Li^{+}, Na^{+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Te^{+}, Ti^{4+}, Sn^{2+}, V^{3+}, V^{5+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Mo^{6+}, W^{6+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{4+}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}.

Ionii care formează precipitate solubile în mediu acid sînt următorii:

K^+ (galben), Cs^+ (galben), Rb^+ (galben), NH_4^+ (galben *), Ag^+ (galben-portocaliu),

Ba^{2+} (galben-portocaliu), Hg_2^{2+} (roşu), Hg^{2+} (galben), Ce^{4+} (verde-negru),

Pb^{2+} (galben), Th^{4+} (galben **).

Singurii ioni care formează precipitate insolubile în mediu acid (pentru zirconiu pînă la 0,8 *n* HCl) sînt:

Zr^{4+} (galben), Hf^{4+} (galben).

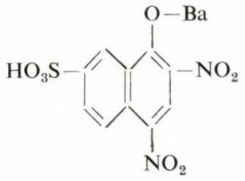
În cazul bariului, pentru tamponarea acidului mineral rezultat în urma reacţiei acidului flavianic cu sarea de bariu, s-a adăugat în soluţie, înainte de precipitare, acetat de sodiu solid. Precipitatul spălat cu alcool absolut şi eter anhidru a fost uscat în vid şi analizat.

Rezultatele analizelor de bariu şi azot au indicat că ionul de bariu reacţionează cu două resturi flavianice, flavianatul de bariu avînd greutatea moleculară = 763,824 şi un conţinut de 16,674% Ba.

Analiza flavianatului de bariu:

Bariu		Azot	
Calculat, %	Găsit, %	Calculat, %	Găsit, %
16,67;	16,81;	7,33;	7,21;
16,67;	16,86;	7,33;	7,19;
16,67;	16,20;	7,33;	7,12.

Deoarece şi alţi nitrofenoli precipită cu ionii de bariu, formula probabilă a precipitatului este următoarea:



Substanţa ţinută în exsicator la vid, pe P_2O_5, precum şi încălzită în etuvă, la 105—110°C, nu pierde din greutate, deci nu conţine apă de cristalizare.

Modul de lucru

La soluţia neutră sau slab acidă care conţine ionii de bariu (0,1—0,03 Ba^{2+} dizolvaţi în 25—50 ml apă) se adaugă 1—2 g acetat de sodiu mojarat. După dizolvarea acestuia se precipită la rece cu un exces de soluţie concentrată de acid flavianic. Se formează imediat un precipitat galben-portocaliu, care se filtrează printr-un creuzet filtrant G_3. Pentru trecerea cantitativă a precipitatului din pahar în creuzet şi pentru spălarea precipitatului se foloseşte o soluţie 0,2% de acid flavianic. După spălare precipitatul se trage bine la trompă, se spală cu 4—5 ml alcool etilic absolut, cu 4—5 ml eter anhidru, se usucă timp de 15—20 min în exsicator la vid, după care se cîntăreşte. Factorul de transformare este 0,16674.

Rezultatele obţinute în cazul dozării unei soluţii de bariu sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. analizei	$BaCl_2$, ml	Ba calculat, g	Precipitat cîntărit, %	Ba găsit, g	Ba diferenţă, mg	Ba diferenţă, %
1	40	0,1304	0,7826	0,1305	+0,1	+0,07
2	30	0,0858	0,5086	0,0858	—	—
3	25	0,0815	0,4881	0,0814	−0,1	−0,12
4	25	0,0815	0,4875	0,0813	−0,1	−0,12
5	20	0,0652	0,3907	0,0652	—	—
6	20	0,0652	0,3907	0,0652	—	—
7	20	0,0652	0,3916	0,0653	+0,1	+0,15
8	15	0,0489	0,2932	0,0489	—	—
9	15	0,0489	0,2939	0,0490	+0,1	+0,2)
10	15	0,0489	0,2932	0,0489	—	—

Tabela 2 indică rezultatele obţinute în cazul dozării bariului în prezenţa calciului şi stronţiului.

Tabela 2

Nr. analizei	Ba calculat, g	Săruri adăugate, g	Ba găsit, g	Ba diferenţă, mg
1	0,0652	0,13 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0651	−0,1
2	0,0652	0,27 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0652	—
3	0,0652	0,42 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0652	—
4	0,0652	0,11 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0651	−0,1
5	0,0652	0,25 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0653	+0,1
6	0,0652	0,29 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0652	—
7	0,0652	0,13 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + 0,21 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0653	+0,1
8	0,0652	0,36 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + 0,12 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0652	—
9	0,0652	0,32 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + 0,31 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0652	—
10	0,0652	0,31 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + 0,25 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0623	+0,1

Cu ajutorul izotopilor radioactivi ^{45}Ca şi ^{89}Sr s-a studiat gradul de înglobare a ionilor respectivi în flavianatul de bariu. În acest scop, la soluţia cu cantităţi macroscopice de bariu, calciu sau stronţiu s-au adăugat cîteva picături de soluţie radioactivă; după spălare, uscare şi cîntărire, activitatea precipitatului s-a măsurat la un contor β adecvat.

Măsurătorile de radioactivitate au indicat prezenţa în precipitat a unor cantităţi de calciu şi stronţiu cu mult sub limita de sensibilitate a balanţei macroanalitice. De exemplu: lucrîndu-se cu 0,0123 g Ba^{2+} în amestec cu 0,0536 g Ca^{2+} = $= 5{,}73 \cdot 10^7$ imp/min, dizolvate în 50 ml apă distilată, s-a identificat $1{,}60 \cdot 10^{-7}$ g Ca^{2+} = 180 imp/min. În cazul stronţiului s-a lucrat cu 0,0123 g Ba^{2+} în amestec cu 0,4216 g Sr^{2+} = $= 3{,}62 \cdot 10^6$ imp/min, dizolvate în 50 ml apă distilată şi s-a identificat în precipitat $7{,}34 \cdot 10^{-6}$ g Sr^{2+} = 63 imp/min.

Bibliografie

1. Năşcuţiu, T. şi Bădulescu, Gh. În: Studii şi cercetări de chimie, Bucureşti, 1, nr. 1, ian. 1958.
2. Năşcuţiu, T., Flavianic acid, a selective Reagent for Zirconium, Geneva, 1958, p. 1 306.

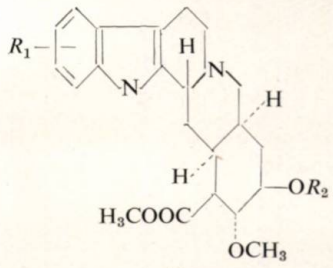
* Numai la concentraţii mari de NH_4^+

** Numai după fierbere îndelungată.

Stadiul actual de dezvoltare a chimiei medicamentelor psihoenergetice

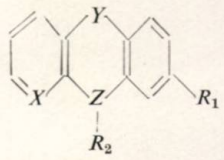
Compuşii chimici, folosiţi în tratamentul stărilor psihice anormale, se numesc medicamente psihoenergetice sau psihotrope. Aceşti compuşi se administrează în cazul psihozelor cu manifestări de excitaţie motorică sau în stările melancolico-depresive, pentru combaterea fricii, neliniştii etc. Medicamentele psihoenergetice aparţin mai multor clase de combinaţii chimice, şi anume:

- rezerpina şi grupa rezerpinei (1);
- fenotiazinele şi compuşii analogi (2);
- derivaţii hidrazinei (3);
- derivaţii alcoolilor alifatici (4);
- derivaţii difenil-metanului (5).



(1)

R_1 = H, OCH_3, Cl etc.
R_2 = o grupă acilică



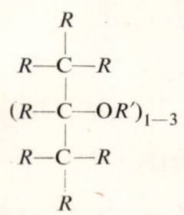
(2)

R_1 = H sau un substituent monovalent; R_2 = un radical bazic; X = C—H, =N—; Y = S, $-CH_2-CH_2-$ şi $-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-$;

$Z = \rangle N-,\ \rangle C=$

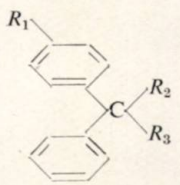
$R_1-X-NH-NH-R_2$; R_1 = radical aromatic sau alifatic; R_2 = H, alchil sau benzil; X = CO, $-CH_2-\underset{|}{CH}-$

(3)



(4)

R = alchil, H, fenil;
R' = H, $CONH_2$, fenil substituit.



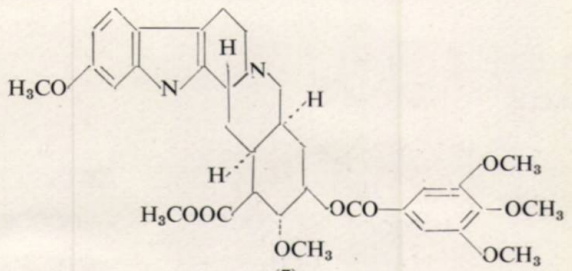
(5)

R_1 = H, Cl, SC_4H_9 etc.; R_1 = H, OH;
R_2 = radical bazic.

Este de remarcat faptul că, pe de o parte, compuşii din diferite grupe au efecte similare sau chiar identice, iar pe de altă parte, substanţe înrudite, din aceeaşi clasă, pot diferi foarte mult din punctul de vedere al acţiunii lor terapeutice.

Se poate afirma, în general, că compuşii din grupa rezerpinei, a fenotiazinei şi parţial a tiaxantinei formează clasa medicamentelor neuroleptice cu un efect antipsihotic, fiind administrate în scopul liniştirii bolnavilor supraexcitaţi (« major tranqillizers »). Anumiţi compuşi ai tiaxantinei, ai dibenzoazipinei, ai dibenzo-cicloheptatrienei şi ai dibenzo-cicloheptadienei aparţin grupei medicamentelor timoleptice-antidepresive. Un efect similar au şi anumiţi derivaţi ai hidrazinei, precum şi unele amine, inhibitoare de monoamino-oxidază. Derivaţii alcoolilor alifatici şi ai difenil-metanului formează grupa medicamentelor « minor tranqillizers », cu efect psiho-sedativ şi psiho-relaxant, fără nici un efect antipsihotic.

Rezerpina (7) este un compus chimic din grupa alcoloizilor indolici care se găseşte, împreună cu alţi compuşi înrudiţi, în diverse plante din familia *Rauwolfia*. Din punctul de vedere al structurii chimice rezerpina este înrudită cu iohimbina, harmalina, fizostigmina, stricnina etc., avînd următoarea formulă:



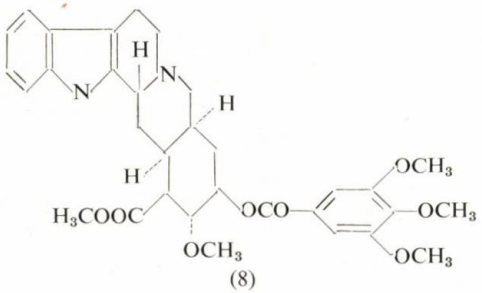
(7)

Sinteza totală a rezerpinei a fost realizată recent şi independent de două grupuri de cercetători. După elucidarea structurii ei chimice, au fost sintetizate o serie de combinaţii chimice înrudite, cu efecte similare. Dintre acestea se menţionează, ca cele mai eficiente, deserpidinul (7), rescinamina (8), decaserpilul (9) şi singoserpul (10).

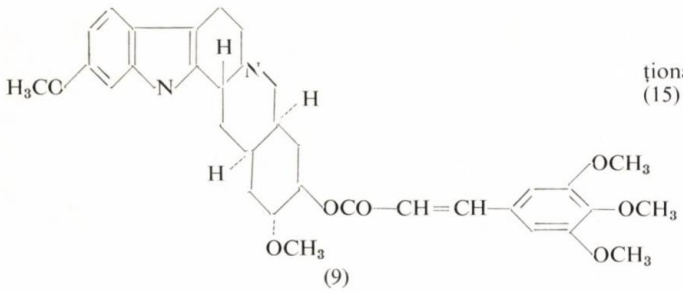
Este de remarcat că rezerpina are şi concomitent un efect hipotensiv foarte pronunţat. Dintre compuşii de mai sus, deserpidinul şi rescinamina sînt mai puţin eficiente decît rezerpina, iar singoserpul şi decaserpilul au numai un efect hipotensiv, fără nici o acţiune neuroleptică. Se pare că, în general, folosirea derivaţilor rezerpinei a fost oarecum limitată, prin administrarea mai frecventă a fenotiazinelor.

Cu toate că fenotiazina a fost administrată de mult ca medicament antihelmintic, posibilităţile multiple ale folosirii combinaţiilor fenotiazinei şi a combinaţiilor înrudite în psihoterapie au fost descoperite abia în ultimul deceniu.

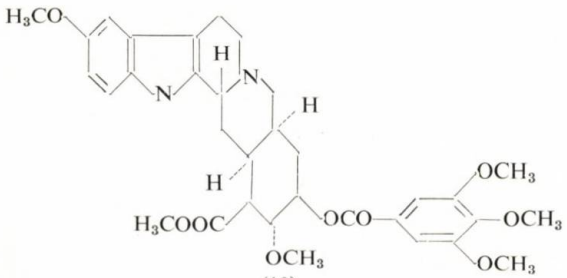
Marea clasă a acestor medicamente foarte valoroase cuprinde fenotiazinele propriu-zise, aza-fenotiazinele, tiaxantenele, dibenzo-azepinele și dibenzo-cicloheptatrienele. Dintre cele cîteva sute de combinații studiate pînă în prezent, aproximativ 25—30 de medicamente aparținînd acestei clase sînt întrebuințate permanent în terapie.



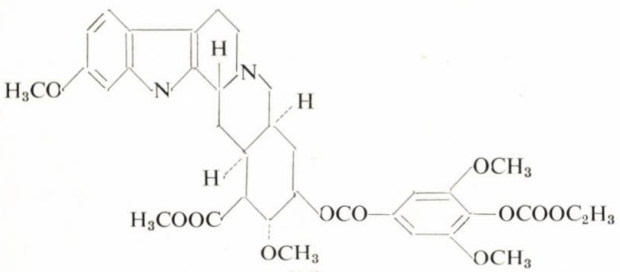
(8)



(9)

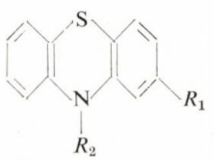


(10)

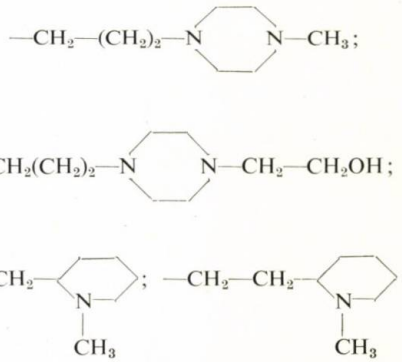


(11)

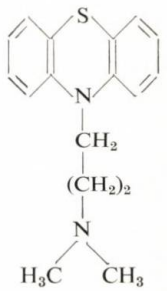
Sinteza fenotiazinelor este complicată, însă destul de ușor realizabilă din punct de vedere tehnic. În general, compușii fenotiazinici întrebuințați în terapie pot fi caracterizați prin următoarea formulă generală:



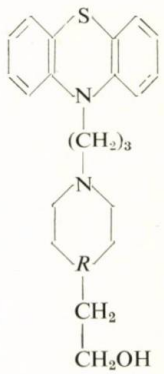
în care R_1 poate să fie H, Cl, OCH_3, $COOCH_3$, CF_3, $SO_2N(CH_3)_2$, SCH_3, SC_2H_5 etc., iar R_2, o catenă mai lungă, bazică, ca de exemplu: $-CH_2-CH_2N(CH_3)$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_2)_2$ sau



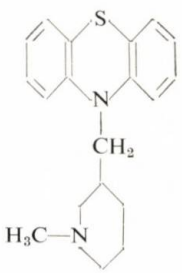
Dintre compușii cei mai eficienți ai fenotiazinei, menționăm promazina (12), fenazina (13), mepazina (14), adazina (15) și mopazina (16), cu următoarele formule:



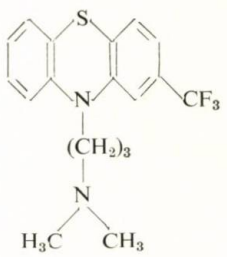
(12)



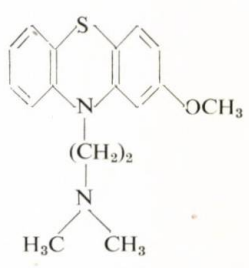
(13)



(14)

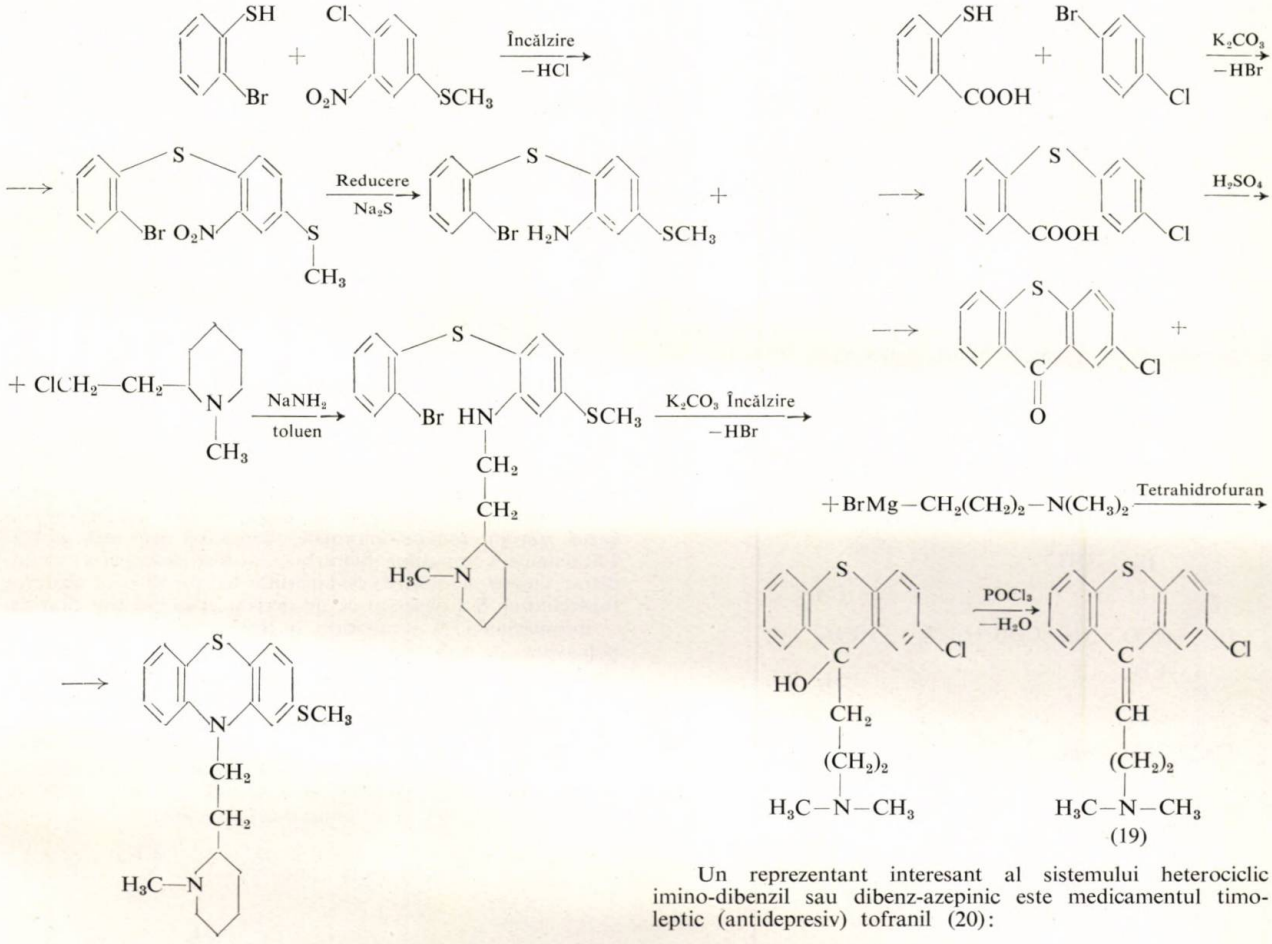


(15)



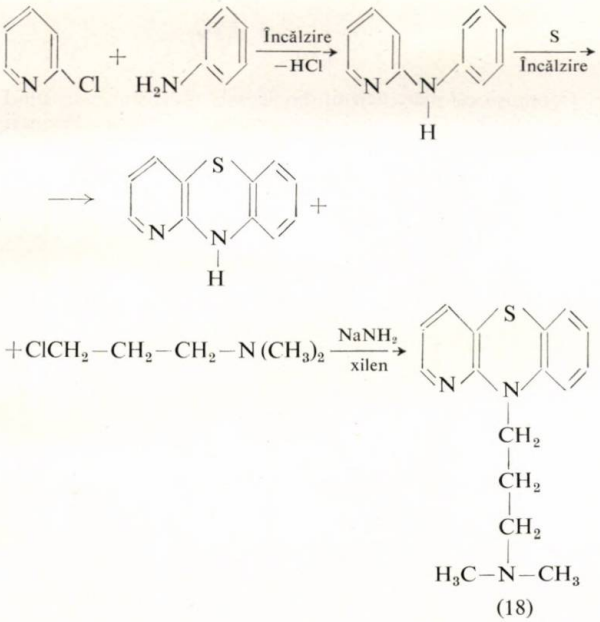
(16)

Ca un exemplu de obținere a unui compus fenotiazinic, se dă în continuare sinteza produsului melleril (17):



(17)

Sinteza compușilor înrudiți din seria aza-fenotiazinelor poate fi realizată în mod similar, ca de exemplu sinteza medicamentului dominal (18):

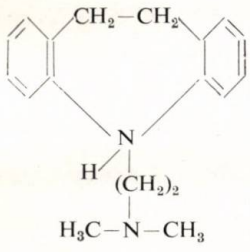


(18)

Recent au fost sintetizate medicamente neuroleptice foarte eficiente din seria tiaxantenului, avînd concomitent și un efect timoleptic slab. Un exemplu tipic de obținere a acestor compuși este sinteza truxalului, denumit și taractan (19).

(19)

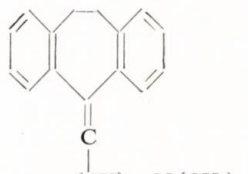
Un reprezentant interesant al sistemului heterociclic imino-dibenzil sau dibenz-azepinic este medicamentul timoleptic (antidepresiv) tofranil (20):



(20)

care se obține din *o,o'*-dinitro-stilben, prin reducerea grupelor nitro în amino, scindare de NH_4Cl și introducerea — în dibenz-azepina obținută — a catenei bazice, la nivelul atomului azot.

Un reprezentant tipic al compușilor dibenzo-cicloheptadienei este elevilul (21):

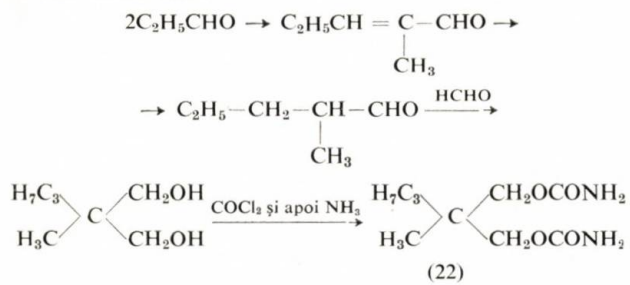


(21)

un medieament timoleptic care se obține, din anhidridă ftalică și acid fenilacetic, în patru faze.

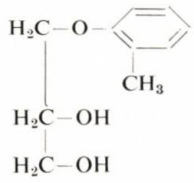
Derivații alcoolilor alifatici se administrează cu succes în cazul deranjamentelor psihice mai ușoare. Acești compuși pot fi considerați ca derivați ai polialcoolilor, mai ales ai gliceriei și ai 1,2- sau 1,3-propilen-glicolului. Medicamentul cel mai

important al acestei grupe este meprobamatul (22), care se obţine din aldehida propionică, printr-o condensare aldolică în mai multe faze:

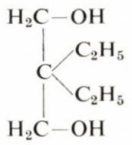


(22)

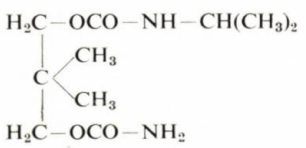
Dintre compuşii similari, cu sau fără radicali aromatici în molecula lor, pot fi menţionaţi, ca exemple, următorii: mephenesin (23), prenderol (24), soma (25), nuncital (26), sinaxar (27):



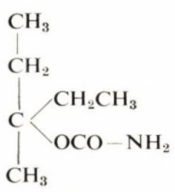
(23)



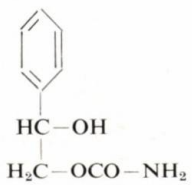
(24)



(25)



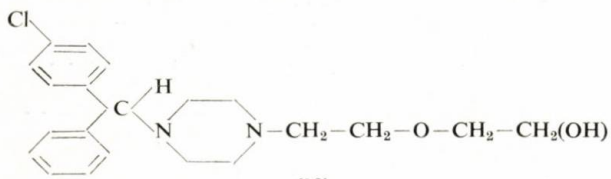
(26)



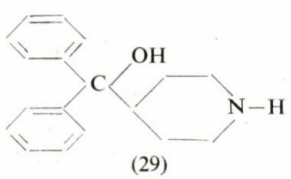
(27)

În orice caz, rolul derivaţilor alcoolilor alifatici în psihiatrie este oarecum limitat în comparaţie cu acela al medicamentelor fenotiazinice. Mulţi dintre ei sînt însă importanţi ca relaxanţi musculari.

Numeroşi derivaţi ai difenilmetanului sînt folosiţi ca agenţi spasmolitici sau antihistaminici. Avînd în vedere faptul că unii dintre aceştia au un efect sedativ pronunţat, s-au iniţiat cercetări în vederea obţinerii medicamentelor psihoenergetice

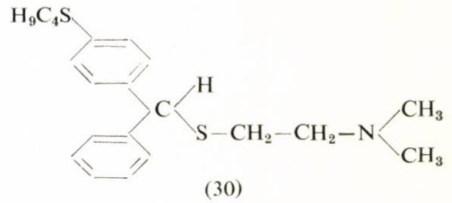


(28)

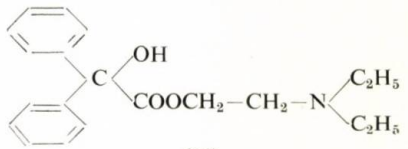


(29)

şi din această clasă de compuşi. Cu toate că, din punct de vedere farmaceutic, ele nu sînt atît de eficiente ca medicamentele neuroleptice propriu-zise, totuşi unele dintre ele şi-au găsit o întrebuinţare terapeutică destul de largă. Astfel, hydroxizinul (28) este folosit la calmarea psihică a indivizilor excitaţi, fără boli psihice; azaciclanolul (29) se administrează cu succes la psihoze acute sau toxice, avînd şi un efect antihalucinant în schizofrenie acută; captodiamina (30) este eficientă în cazul neurozelor şi în cazurile uşoare de psihoze, iar benactizonul (31) serveşte la combaterea stărilor depresive şi isterice.



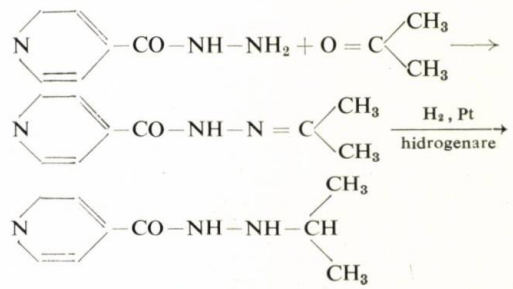
(30)



(31)

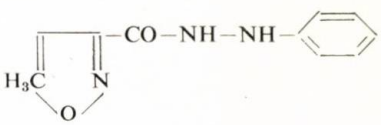
Derivaţii hidrazinei au, în majoritatea cazurilor, un efect antidepresiv şi stimulant şi, ca atare, ei sînt administraţi în cazul stărilor psihice anormale, depresive sau melancolice. Eficacitatea compuşilor hidrazinici a fost descoperită întîmplător, cu ocazia folosirii combinaţiilor hidrazinei la combaterea tuberculozei. S-a observat că un derivat al izonicotinhidrazidei — iproniazida (32) — cauzează o bună-dispoziţie permanentă bolnavilor de tuberculoză şi că eventualele stări depresive cauzate de boală dispar. Cercetările biochimice au arătat că iproniazida şi compuşii similari sînt inhibitori de monoaminooxidază, ceea ce are ca efect o creştere a monoaminelor — importante din punct de vedere fiziologic — în sistemul nervos central (catecholamine: serotonina, noradrenalina şi dopamina).

Sinteza acestor compuşi este simplă. Dăm ca exemplu metoda de obţinere a iproniazidei (marsilid):

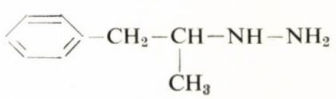


(32)

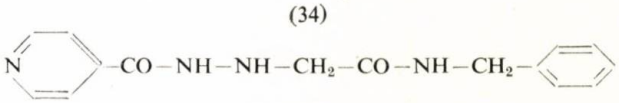
Compuşii cei mai eficienţi din această clasă sînt marplanul (33) şi catronul (34), după care urmează niamida (35) mai puţin eficientă:



(33)



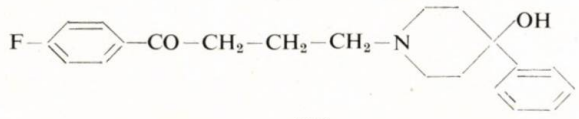
(34)



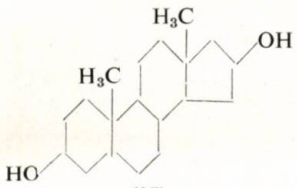
(35)

Aceste preparate se administrează cu succes pentru combaterea stărilor depresive, cauzate de boli dureroase, ca artrita reumatică, cazuri grave de angină pectorală etc. Este de menţionat însă faptul că unele cercetări recente au dovedit toxicitatea destul de ridicată a unor derivaţi hidrazinici.

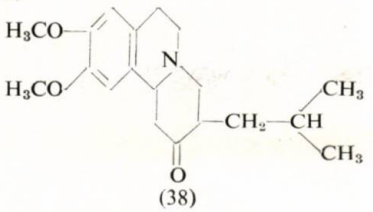
Medicamente psihoenergetice au fost obținute și din alte clase de compuși decît cele discutate. Dintre acestea, pot fi menționate următoarele combinații: haloperidol (36), cetadiol (37), tetrabenazin (38), librium (30), tramcopal (40), hexamid (41), cu următoarele formule chimice:



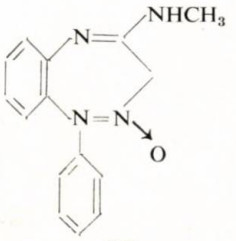
(36)



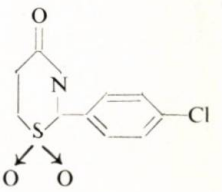
(37)



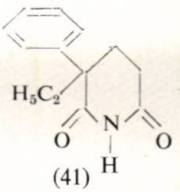
(38)



(39)

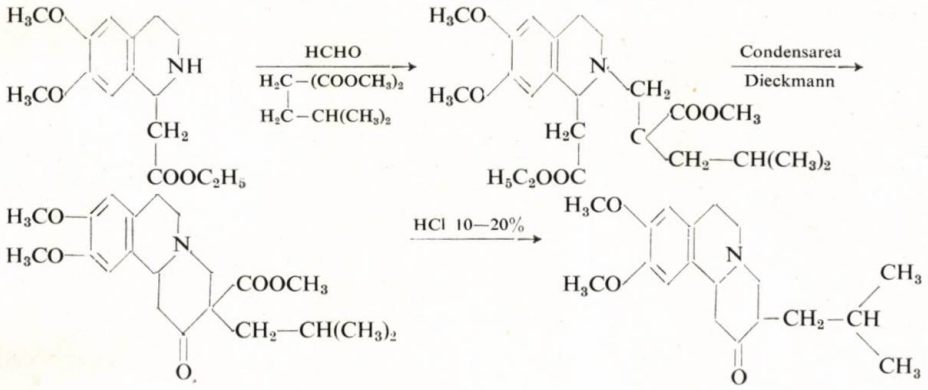


(40)

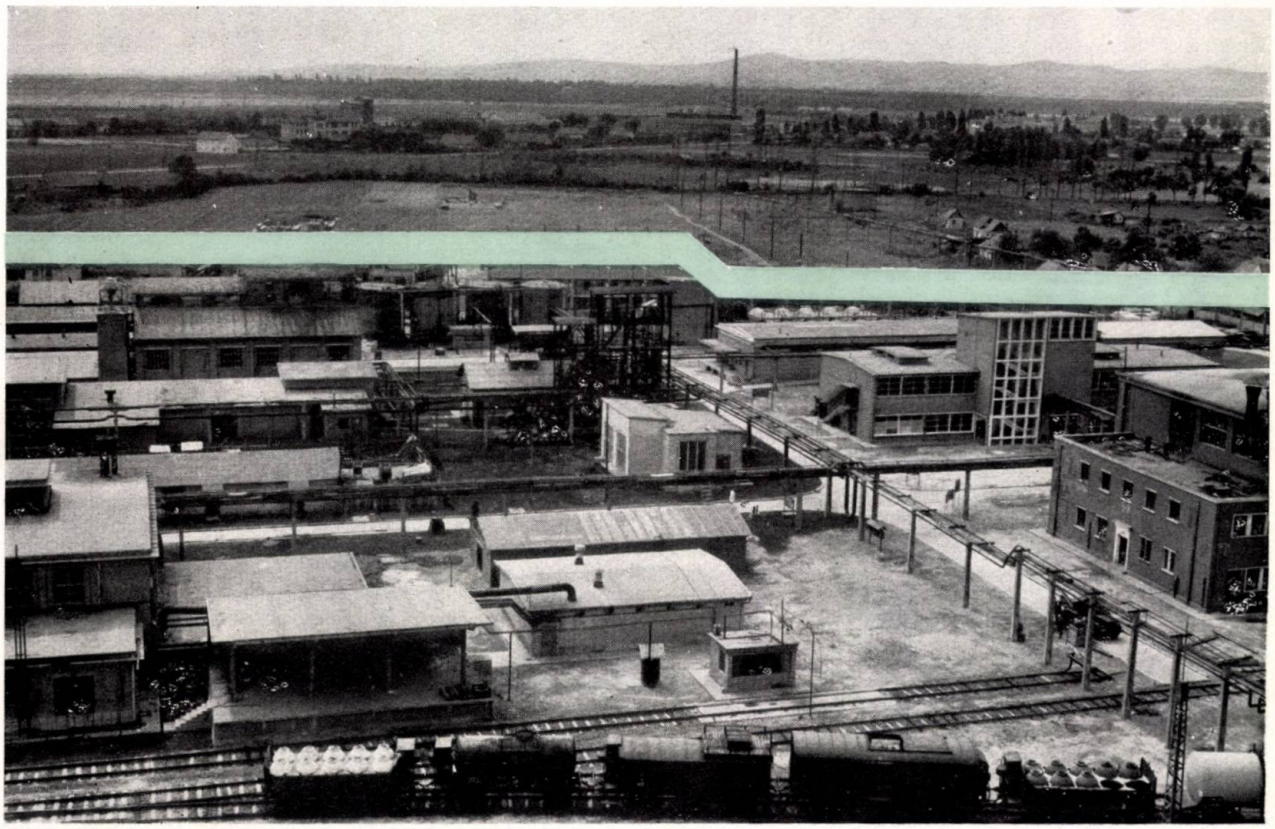


(41)

Cel mai bun preparat dintre acestea este tetrabenazinul (nitoman), care are un efect similar cu al rezerpinei, fără a cauza însă hipotensiune. Sinteza acestui preparat are loc conform schemei următoare:



Descoperirea medicamentelor psihotrope înseamnă un progres real în tratamentul bolilor psihice și, în plus, prezintă avantajul că bolnavii se pot trata la domiciliu, fără a fi nevoiți a se interna în spital. Aceste medicamente nu vindecă însă bolile mintale, efectul lor fiind limitat.



Un aspect al Uzinelor chimice Turda.

SCURTE COMUNICARI

R. Vasiliev, A. Cosmin, M. Mangu şi I. Burnea:
Dozarea nitritometrică la indicator intern oranj IV a acidului *p*-aminohipuric (P.A.H)

Termenul de nitritometrie a fost propus de autori în lucrări anterioare, ei înţelegînd prin aceasta determinările volumetrice în care se foloseşte ca reactiv de titrare soluţia de nitrit.

Folosind ca indicator intern oranj IV şi drept catalizator bromura de potasiu, autorii au introdus, pe baza reacţiei diazotării, în controlul medicamentelor, o metodă de dozare nitritometrică, avantajoasă pentru multe medicamente cu grupare aminoaromatică primară.

În publicaţiile anterioare a fost arătată tehnica dozării acidului *p*-aminobenzoic, a anestezinei, a novocainei, a unor sulfamide, a cloramfenicolului (după o prealabilă reducere a nitrogrupei aromatice) etc., atît ca atare, cît şi în diferite amestecuri medicamentoase, oficinale, magistrale şi industriale.

Metoda de dozare nitritometrică la indicator intern oranj IV a fost confirmată de diferiţi cercetători de peste hotare şi a fost introdusă pentru unele produse şi în suplimentul la Farmacopeea R.P.R. ediţia a VII-a 1960, iar în anul 1961 a fost oficializată de Farmacopeea U.R.S.S. ediţia a IX-a, cu o modificare a indicatorului, care constă în adaos de albastru de metilen la indicatorul oranj IV, folosit de autori.

Tabela 1

ACID *p*-AMINOHIPURIC (PRODUS USCAT)

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea dozată şi raportată la 100, g	Eroarea faţă de *M*, %
1	0,2130	98,60	−0,27
2	0,1983	98,63	−0,24
3	0,1954	98,85	−0,02
4	0,2031	99,07	+0,20
5	0,1962	98,73	−0,14
6	0,2173	98,89	+0,02
7	0,1757	98,83	−0,04
8	0,1955	98,79	−0,08
9	0,1530	99,28	+0,41
10	0,2267	98,93	+0,06
11	0,1797	98,71	−0,16
12	0,2085	99,20	+0,33

$M = 98{,}87\%$; $S_M = \pm 0{,}06$; $S = 0{,}21$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$; $A = 98{,}87 \pm 0{,}13$.

Prezenta lucrare stabileşte o metodă de dozare nitritometrică a acidului *p*-aminohipuric, folosind ca indicator intern oranj IV şi bromură de potasiu drept catalizator în reacţia diazotării.

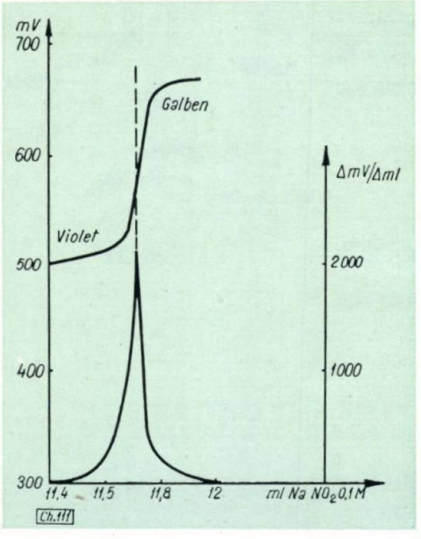


Fig. 1. Curba de titrare potenţiometrică a acidului *p*-aminohipuric.

Modul de lucru. Cercetările au permis punerea la punct a următoarei tehnici:

Se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 0,20 g acid *p*-aminohipuric (substanţa uscată în prealabil la 100—105°C timp de două ore), se aduc într-un flacon de titrare, se adaugă 15 ml soluţie de acid clorhidric *n*, 1 g bromură de potasiu, 0,40 ml soluţie de indicator oranj IV (0,10 g oranj IV se dizolvă în 20 ml soluţie de acid clorhidric *n* şi se completează cu apă la 100 ml) şi se titrează cu soluţie 0,10 *M* de nitrit de sodiu, pînă la virajul indicatorului de la violet la galben (echivalent = 0,01941 g). Factorul soluţiei 0,10 *M* de nitrit de sodiu se determină pe acid sulfanilic purificat sau anestezină. Cercetările au fost efectuate pe un acid *p*-aminohipuric Merck cu un conţinut declarat de minimum 98%. Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Ţinînd seamă de unele indicaţii din literatura de specialitate de a se adăuga o soluţie de albastru de metilen indicatorului folosit de autori (oranj IV), cercetările efectuate au arătat că, în cazul dozării nitritometrice a acidului *p*-aminohipuric, adaosul de albastru de metilen nu aduce nici un avantaj.

Pentru verificarea metodei s-a procedat la dozarea potenţiometrică a acidului *p*-aminohipuric cu o urmărire concomitentă, vizuală, a virajului indicatorului. În acest scop, experienţele au fost efectuate cu un potenţiometru cu tuburi electronice, folosind ca electrozi platină şi calomel saturat.

Din curbele potenţiometrice (fig. 1) rezultă că zona de viraj a indicatorului include incrimentul maxim al curbei diferenţiale de titrare potenţiometrică.

Unele particularităţi ale metodei sînt necesitatea încetinirii vitezei de titrare în apropierea punctului de echivalenţă şi intensificarea agitării spre sfîrşitul titrării.

Studiile efectuate în vederea stabilirii influenţei temperaturii au arătat că între 10 şi 25°C rezultatele dozării nu sînt sensibil influenţate, fapt care permite efectuarea determinărilor fără precauţii deosebite.

Metoda este exactă, simplă şi rapidă şi poate fi aplicată în orice laborator de analiză.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

R. Vasiliev, V. Scîntee şi J. Fruchter: **Dozarea în mediu neapos a piramidonului şi a veronalului din produsul « Veropirin »**

Întrucît piramidonul se foloseşte frecvent în terapeutică în asociere cu veronalul, industriile de medicamente ale diferitelor ţări fabrică comprimate care conţin în diferite proporţii piramidon şi veronal; ele sînt cunoscute sub diferite denumiri ca: Verodon (U.R.S.S.), Veropirin (R.P.R.), Veridon (R.P.B.), Veramon Schering (R.F.G.) etc.

Metodele folosite pentru dozarea componentelor (piramidon şi veronal) din aceste produse sînt metode volumetrice în mediu apos. În literatura de specialitate, pentru amestecuri similare sînt descrise metode de dozare prin extracţii selective cu solvenţi organici. Aceste metode prezintă dificultăţi, întrucît sînt laborioase şi nu dau rezultate precise.

Din aceste motive, autorii au recurs la metodele de dozare în mediu neapos

şi au reuşit stabilirea unei tehnici simple, rapide şi exacte de dozare a celor două componente, direct în amestec, una în prezenţa celeilalte.

Modul de lucru. Reactivii necesari: soluţie de acid percloric 0,10 *n* în dioxan (titrul stabilit pe urotropină); soluţie de metoxid de sodiu 0,10 *n* în MeOH + benzen (titrul stabilit pe acid succinic); cloroform; dimetilformamidă; soluţie indicator albastru de timol 5% în metanol; soluţie indicator roşu de metil 0,10% în cloroform.

Stabilirea metodei s-a făcut pe amestecuri preparate de autori, iar aplicarea ei s-a făcut pe comprimate Veropirin fabricate de industria de medicamente.

Dozarea piramidonului din Veropirin. Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de comprimate Veropirin fin pulverizate, echivalentă cu aproximativ 0,30 g piramidon, şi se aduce în 30 ml cloroform. Se adaugă două picături indicator roşu de metil şi se titrează cu o soluţie 0,10 *n* de acid percloric în dioxan, pînă la virajul indicatorului de la galben la roşu-violaceu.

1 ml soluţie de acid percloric 0,10 *n* corespunde la 0,02313 g piramidon.

Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

DOZAREA PIRAMIDONULUI DIN PRODUSUL VEROPIRIN

Nr. crt.	Cantitatea găsită, g/comprimat	Eroarea faţă de *M*, %
1	0,2767	−0,0003
2	0,2769	0,0000
3	0,2791	+0,0022
4	0,2763	−0,0006
5	0,2761	−0,0006
6	0,2771	+0,0002
7	0,2769	0,0000
8	0,2769	0,0000
9	0,2771	+0,0002
10	0,2765	−0,0004

$M = 0{,}2769$; $S_M = 0{,}00026$; $S = 0{,}0008$; $\alpha = 0{,}95\%$; $t_\alpha = 2{,}26$; $A = 0{,}2769 \pm 0{,}0006$.

Dozarea veronalului din Veropirin. Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de comprimate Veropirin fin pulverizate, echivalentă cu aproximativ 0,20 g veronal, şi se aduce în 30 ml dimetilformamidă (neutralizată în prealabil cu o soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu, la 5—6 picături indicator albastru de timol).

Se titrează cu o soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu pînă la virajul indicatorului de la galben la albastru.

1 ml soluţie 0,10 *n* metoxid de sodiu corespunde la 0,01841 g veronal.

Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 2.

Procedeul stabilit pentru dozarea componentelor din produsul Veropirin prezintă numeroase avantaje, în comparaţie cu alte metode descrise în literatură pentru amestecuri similare.

Astfel, dozarea piramidonului şi a veronalului se face unul în prezenţa celuilalt, fără o prealabilă separare; virajele indicatorilor folosiţi sînt bruşte, ceea ce permite stabilirea sfîrşitului titrării cu precizie şi uşurinţă. Solvenţii folosiţi (cloroformul şi dimetilformamida) sînt mai uşor de suportat în timpul titrării decît cei recomandaţi pentru unele metode descrise în literatură (acidul acetic, piridina).

Tabela 2

DOZAREA VERONALULUI DIN PRODUSUL VEROPIRIN

Nr. crt.	Cantitatea găsită g/comprimat	Eroarea faţă de *M*, %
1	0,1137	−0,0028
2	0,1102	−0,0063
3	0,1156	−0,0009
4	0,1171	+0,0006
5	0,1137	−0,0028
6	0,1193	−0,0028
7	0,1186	+0,0021
8	0,1189	+0,0024
9	0,1183	+0,0018
10	0,1192	+0,0027

$M = 0{,}1165$; $S_M = 0{,}00097$; $S = 0{,}0031$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}26$; $A = 0{,}1165 \pm 0{,}0022$.

În concluzie, tehnica stabilită este precisă, simplă şi poate substitui cu uşurinţă procedeele laborioase oficializate în normele de analiză şi control în vigoare.

L. Murea, S. Pintilie şi M. Sterescu: **Dozarea progesteronei şi a propionatului de testosteron, în amestec, din soluţii uleioase**

Progesterona (*P*) asociată cu propionatul de testosteron (*PT*) se foloseşte în terapeutică sub formă de soluţii uleioase injectabile. Fiolele de Testolutan forte sau mitte, preparate de industria noastră de medicamente, conţin 10 mg (5 mg) *P* şi 25 mg (10 mg) *PT* dizolvate într-un mililitru oleum helianti.

Deoarece metodele curente nu permit dozarea separată a celor două substanţe, din cauza înrudirii lor structurale, a fost necesară separarea prealabilă prin cromatografie pe hîrtie, după extracţie din soluţia uleioasă.

Pentru extracţie se amestecă 1 ml Testolutan forte sau 2 ml Testolutan mitte cu 40 ml benzină-alcool şi se extrag de cinci ori cu cîte 20 ml alcool-benzină. Se agită la pîlnia de separare, 15 min, 100 ml alcool etilic de 90° cu 100 ml benzină (p.f. 80—115°C). Stratul inferior este alcool-benzină, iar stratul superior benzină-alcool. Soluţiile extractive reunite se evaporă pe baie pînă la sicitate. Reziduul se dizolvă în 5 ml alcool.

Pe o fişie de hîrtie Whatman nr. 1, lată de 16 cm şi lungă de 35 cm se notează patru puncte pe linia de start. În punctele unu şi doi se pipetează cîte 10 ml soluţie alcoolică din probă (corespunzător la 20γ *P* şi la 50 sau 90γ *PT*), iar în punctele trei şi patru se pipetează aceleaşi cantităţi de *P* şi *PT* (ca soluţii alcoolice).

Hîrtia se introduce într-un vas de cromatografie şi se lasă 12 ore în atmosfera dizolvantului (la 25—30°C). Se developează descendent, pînă la capătul de jos al hîrtiei, folosind stratul superior al unui amestec de benzină-alcool metilic-apă (50 : 40 : 10, în volume). Pentru saturarea atmosferei din vas se foloseşte stratul inferior.

După developare, hîrtia se usucă 10 min la etuvă, la 105°C; se taie fîşiile corespunzătoare probelor doi şi patru şi se pulverizează cu soluţie de 2,4-dinitrofenil-hidrazină (0,5 g 2,4-dinitro-fenil-hidrazină se dizolvă în 12,5 ml acid sulfuric concentrat şi se aduce cu apă la 200 ml).

Se notează cu creionul petele corespunzătoare *P* şi *PT* după fîşiile probelor unu şi trei; se taie cu foarfeca în fîşii subţiri şi se introduc în patru eprubete. Se adaugă în fiecare eprubetă cîte 10 ml alcool etilic de 95° şi se agită cu o baghetă pînă la defibrarea hîrtiei. Se centrifughează 5 min şi se citesc soluţiile la spectrofotometru, la 2 400—2 420 Å, în cuva de 1 cm, faţă de o probă-martor, pregătită prin tratarea unei bucăţi de hîrtie din cromatogramă, de aceeaşi suprafaţă, în acelaşi mod.

Cantitatea de *P*, respectiv *PT* din proba de analizat se calculează din formula:

$$A \cdot \frac{E_1}{E_2},$$

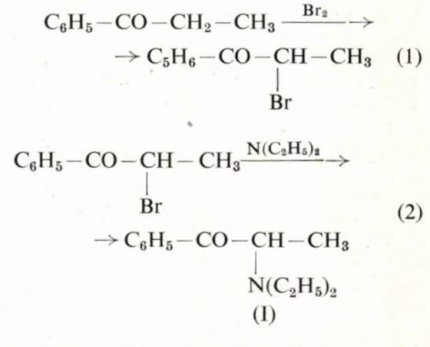
în care:

A este cantitatea de *P* sau *PT*, mg;
E_1 — extincţia probei;
E_2 — extincţia etalonului.

Lucrarea a fost executată la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti

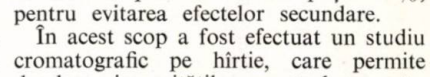
V. Pelloni şi R. Simionovici: **Contribuţii la studiul analitic al α-dietilamino-propiofenonei (Tenuat)**

Sinteza Tenuatului se face conform schemei:



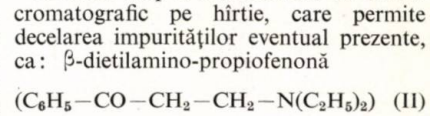
Produsul finit (I), folosit în terapeutică ca anorexiant (pentru slăbire), trebuie să aibă o puritate de cel puţin 99%, pentru evitarea efectelor secundare.

În acest scop a fost efectuat un studiu cromatografic pe hîrtie, care permite decelarea impurităţilor eventual prezente, ca: β-dietilamino-propiofenonă



(II)

şi α-dietilamino-propiofenonă nesaturată



(III).

Pentru developare a fost folosit sistemul alcool butilic normal: acid acetic: apă (2 : 0,5 : 2,5, în volume). Developarea a fost efectuată descendent timp de şapte ore.

Identificarea produşilor s-a făcut în lumină U.V. şi prin complexare cu tetraiodobismutat de potasiu (formula Dragendorff).

Mărimea petelor este direct proporţională cu logaritmul concentraţiilor, ceea ce a permis integrarea suprafeţelor şi determinarea cantitativă a acestora. Produşii (I) şi (II) au valori R_f foarte apropiate, respectiv 0,7 şi 0,75.

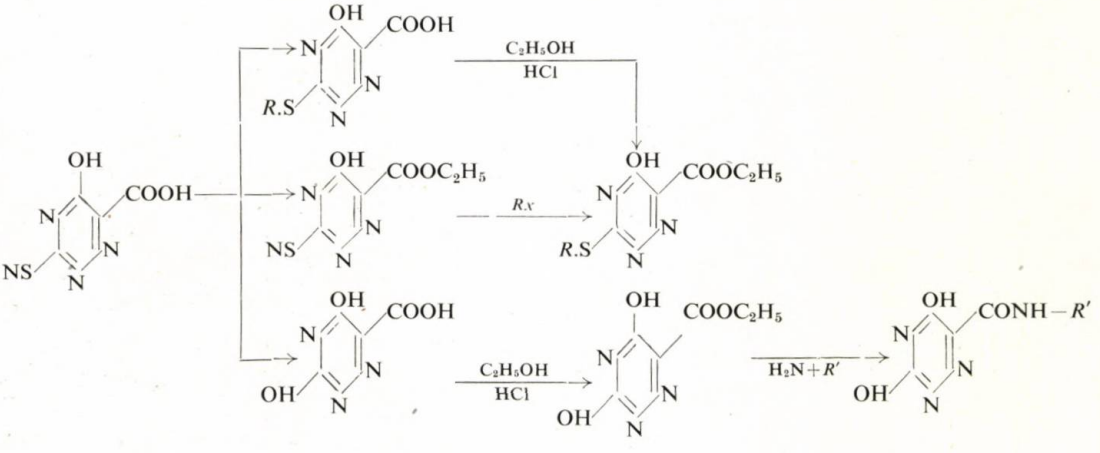
Produsul (III) are valoarea $R_f = 0{,}9$.

Diferenţierea între produşii (I) şi (II) s-a făcut folosindu-se comportarea diferită a celor doi produşi în lumina U.V.; cu reactivul Dragendorff reacţionează ambii produşi. Produsul (III) reacţionează slab cu reactivul folosit, în schimb prezintă fluorescenţă caracteristică în lumină U.V. Folosind tehnica descrisă s-a putut controla puritatea produsului Tenuat. Impurităţile (II) şi (III) nu trebuie să depăşească concentraţia de 1%.

Lucrarea a fost executată la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti

C. Cristescu şi Gh. Panaitescu: **Substanţe cu eventuală acţiune citostatică.** Nota V. **Derivaţi din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazină (6-azauracil)**

Cercetările făcute pentru găsirea de noi compuşi cu eventuală acţiune citostatică din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinei (6-azauracil) au condus la obţinerea unor substanţe substituite în poziţia 6. Astfel, prin condensarea tiosemicarbazidei cu acidul mesoxalic şi ciclizarea tiosemicarbazonei obţinute, rezultă acidul 3-tio-5-hidroxi-1, 2, 4-triazin-6-carboxilic, care serveşte ca materie primă pentru producerea derivaţilor prezentaţi în această notă. Sintezele s-au făcut pe baza următoarei scheme de reacţie:



În tabela 1 se dau constantele fizice şi analizele produşilor obţinuţi.

Substanţele sînt în curs de experimentare farmacodinamică.

Lucrarea a fost executată la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti

M. Sterescu şi N. Kaim: **Dozarea fenilpropionatului de testosteron în prezenţa testosteronei**

Fenilpropionatul de testosteron (*FPT*) se obţine prin esterificarea testosteronei (*T*). Deoarece *T* se poate găsi ca impuritate în *FPT*, iar metodele curente nu permit dozarea selectivă a acestor două substanţe, din cauza înrudirii structurale, a fost necesară studierea unei metode specifice de dozare.

Cromatografia pe hîrtie şi spectrofotometria în U.V. (combinate) s-au dovedit a fi metodele cele mai indicate în acest scop.

Pentru separarea cromatografică pe hîrtie s-a procedat astfel: pe o fîşie de hîrtie Whatman nr. 1, lungă de circa 25 cm, s-a pipetat un volum de soluţie etanolică, corespunzătoare la 20 γ probă, alături de cantităţi echivalente de *FPT* şi *T* etalon. Developarea s-a făcut cu stratul superior al unui amestec de benzină (p.f. 80—115°C) alcool metilic-apă (50 : 40 : 10, în volume). Developarea durează circa două ore.

Se taie fîşii corespunzătoare etaloanelor, se usucă 5 min la 100°C, la etuvă, şi se pulverizează cu o soluţie de 2,4-dinitrofenil-hidrazină (0,25 g 2,4-dinitro-fenil-hidrazină se dizolvă în 5 ml acid sulfuric concentrat şi se diluează cu apă la 100 ml). Se obţin pete galbene-roşietice. *T* rămîne pe linia de start, în timp ce *FPT* migrează în apropierea frontului dizolvantului.

Pentru dozare se taie din fîşia de hîrtie rămasă petele corespunzătoare *FPT* şi *T*, se introduc în eprubete şi se tratează cu cîte 5 ml alcool. Se agită puternic timp de 10 min. Soluţiile se filtrează şi se citesc la spectrofotometru la 2 400—2 420 Å, faţă de un martor pregătit în aceleaşi condiţii.

Se calculează cantitatea de *FPT*, respectiv *T* din probă ştiind că $E^{1\%}_{1cm} = 414$ pentru *FPT* şi 575 pentru *T*.

Dacă amestecul de analizat nu conţine decît *FPT* şi *T* nu mai este necesară separarea cromatografică; dozarea se face direct pe o cantitate de substanţă dizolvată în alcool, aplicîndu-se formula:

$$x + y = A;$$

$$414 + 575 = E,$$

în care:

x şi y sînt cantităţile de *FPT* şi *T* din probă;

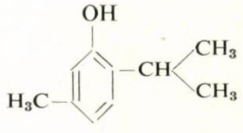
A — cantitatea de substanţă cîntărită;

E — extincţia citită.

Lucrarea a fost executată la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti

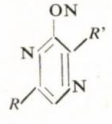
B. Wermescher, L. Murea şi H. Beral: **Aplicarea metodei de dozare amperometrică cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor. IV. Determinarea cantitativă a timolului**

Timolul este 2-izopropil-5-metil-fenol cu formula următoare:



Se prezintă sub formă de cristale incolore foarte puţin solubile în apă; substanţa este uşor solubilă în solvenţi organici, uleiuri grase şi volatile,

Tabela 1

	R	*R'*	p. t., °C	Calculat N, %	Calculat S, %	Găsit N, %	Găsit S, %
	$-SCH_3$	$-COOC_2H_5$	139—140	19,35	14,90	19,76	14,40
	$-S\cdot CH_2\cdot C_5H_6$	$-COOC_2H_5$	135—136	14,42	11,00	14,60	10,80
	$-OH$	$-CO\cdot NH_2$	>310	32,20	—	32,60	—
	$-OH$	$-CO\cdot NH\cdot NH_2$	302—305 (des)	40,93	—	41,20	—
	$-OH$	$-CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$	234—255	28,26	—	28,05	—
	$-OH$	$-CO\cdot NH\cdot CH_2-$	267—268	22,72	—	22,90	—
	$-OH$	$-CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$	275—276 (des)	23,10	—	23,00	—

precum și în soluții de hidroxizi alcalini.

Ținînd seamă de formula structurală, cercetătorii au folosit diferite metode de dozare, unele oficializate prin farmacopei, și anume: metoda bromatometrică indirectă (Farmacopeea romînă, ed. VII, Farmacopeea U.R.S.S., ed. VIII, Farmacopeea ungară, ed. V), metoda bromatometrică directă folosind ca indicator metiloranj (Farmacopeea U.R.S.S., ed. IX), metoda culometrică cu brom generat electrolitic [1], metoda potențiometrică cu bromat de potasiu în mediu neapos [2]. De asemenea, există metode colorimetrice bazate pe cuplarea cu acid sulfanilic diazotat, metode spectrofotometrice în vizibil și infraroșu.

La analiza timolului au fost constatate unele deficiențe ale metodei bromatometrice — deficiențe care se repetă și la determinarea bromatometrică a altor produse cu nucleu aromatic. Bazîndu-se pe rezultatele cercetărilor cuprinse în lucrările anterioare [3,4], autorii au studiat și tehnica de determinare a timolului. În cursul determinărilor a fost constatată apariția unui precipitat abundent care cauzează erori în minus (97,5—98%). Pentru evitarea acestor erori au fost experimentate două procedee: *a)* titrarea cu soluție 0,1 *n* de bromat de potasiu în mediu hidroalcoolic (20% alcool);

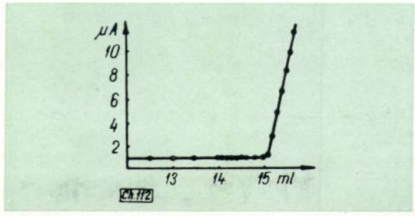


Fig. 1.

b) titrarea unor cantități mai mici de timol în soluție apoasă cu soluție de bromat de potasiu 0,01 *n*. Ambele procedee au dat rezultate bune. Al doilea procedeu este mai convenabil deoarece în controlul medicamentelor se întrebuințează în mod obișnuit cantități mici de substanțe.

Aceste determinări se fac în soluție de acid clorhidric 3 *n* cu adaos de bromură de potasiu 1%; între cei doi electrozi de platină se aplică o diferență de potențial de 400 mV, titrarea făcîndu-se cu soluție de bromat de potasiu 0,01 *n*.

Aparatura folosită constă dintr-un polarograf Heyrovsky tip 301, un agitator electromagnetic și doi electrozi de platină cu suprafața de ~ 50 mm².

Modul de lucru. Se cîntăresc exact 0,05 g timol, se dizolvă într-un balon cotat de 200 ml în 10 ml NaOH *n* și se completează cu apă la semn; se iau 20 ml din soluție, se adaugă 40 ml HCl 25% și 1 g KBr dizolvat în 25 ml apă. Se titrează cu soluție 0,01 *n* de $KBrO_3$, notînd variația curentului la fiecare adăugare de cîte 1 ml, iar spre sfîrșitul titrării — la adăugare de 0,1 ml soluție titrată; citirile se fac după 15 s de la adăugarea soluției. Curba de titrare din figura 1 reprezintă variația intensității curentului în funcție de volumul soluției titrate adăugate; această curbă are o inflexiune netă, ceea ce permite stabilirea exactă a punctului de echivalență.

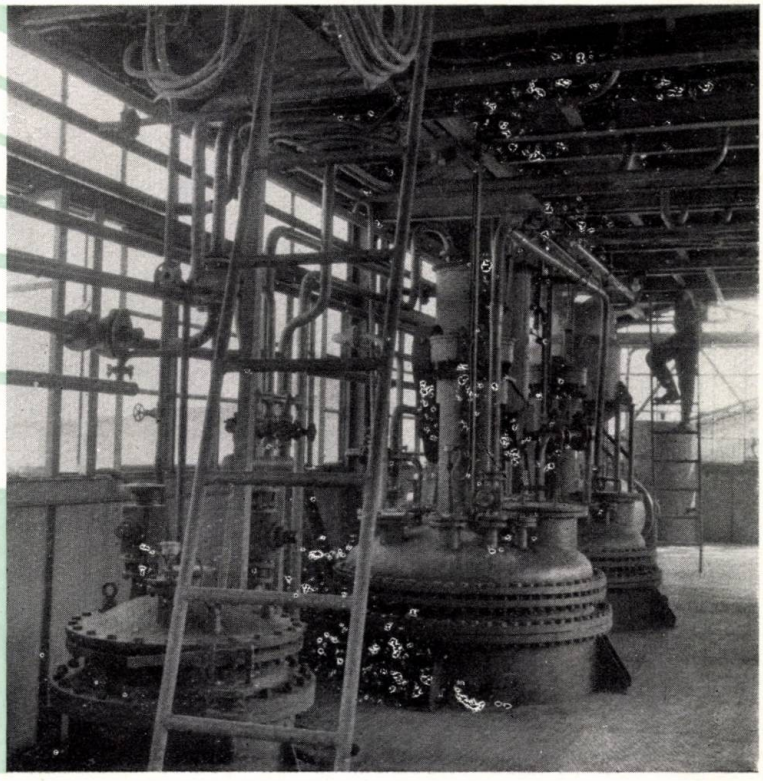
Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

N. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită,		Eroarea absolută, %
		g	%	
1	0,00602	0,00601	99,98	+0,09
2	0,00574	0,00575	100,17	+0,28
3	0,00602	0,00599	99,50	−0,39
4	0,00588	0,00589	100,17	+0,28
5	0,00525	0,00523	99,62	−0,27

Din datele arătate în tabela 1 se constată că metoda este reproductibilă cu o eroare de ±0,3%. Metoda poate fi aplicată la dozarea timolului din amestecuri după o prealabilă separare cromatografică sau prin antrenare cu vapori de apă.

[1] Kalinowska, Z., Acta Polon. Pharm., nr. 2, 1960, p. 153—158; ref. C.A. 1960, 4875.
[2] Tomicek, O. și Dolezal, J., Chem. Listy, 43, 1949, p. 193—203; ref. C.A. 1950, 9297*h*.
[3] Murea, L., Wermescher, B. și Beral, H., Studiul amperometric al condițiilor reacției de bromurare prin substituire. Rev. Chim., **13**, nr. 2, febr 1962, p. 106.
[4] Wermescher, B., Murea, L. și Beral, H., Dozarea unor sulfamide cu bromat de potasiu. Rev. Chim., **12**, nr. 12, dec 1962, p. 723.



Un aspect al Fabricii « C. Istrate » — București.

PROTECȚIA MUNCII

Unele măsuri necesare la manipularea borhidrurii de sodiu

În mediu acid, borhidrura de sodiu ($NaBH_4$) se descompune energic dînd naștere la importante cantități de hidrogen. Din această cauză este folosită în ultimul timp din ce în ce mai mult ca agent de reducere în industria de sinteză organică. Descompunerea borhidrurii de sodiu poate avea loc în anumite condiții cu o explozie puternică, însoțită de aprinderea hidrogenului dezvoltat.

Indicațiile din literatură arată că prin dizolvarea borhidrurii de sodiu în soluții alcaline la un $pH > 9$ se elimină pericolul de explozie, viteza de descompunere a borhidrurii de sodiu în aceste condiții fiind de cel mult 1% pe zi.

Cu toate acestea, într-o uzină din străinătate, în care se lucrează cu borhidrură de sodiu în mediu alcalin, a avut loc o explozie puternică, urmată de aprinderea unei mari cantități de lichid inflamabil, aflată într-o instalație care a fost distrusă prin explozie, și de aprinderea hidrogenului degajat în cursul descompunerii borhidrurii de sodiu. Cercetările efectuate pentru analizarea cauzelor exploziei au dus la următoarele concluzii:

— explozia a avut loc într-un rezervor intermediar de borhidrură de sodiu confecționat din oțel inoxidabil și având o capacitate de 2 500 l. În acest rezervor soluția alcalină de borhidrură de sodiu a fost introdusă la temperatura de 15°C, temperatură care nu a putut fi însă menținută datorită faptului că s-a înfundat conducta de răcire;

— contrar afirmațiilor din literatură, borhidrura de sodiu se descompune într-o măsură apreciabilă chiar pînă la un $pH = 10{,}5$, eliberînd o cantitate de energie destul de mare pentru a provoca, în caz de răcire insuficientă, ridicarea temperaturii și concomitent cu aceasta accelerarea descompunerii ei;

— în timp ce în vase deschise căldura reacției de descompunere se îndepărtează în mare măsură și prin evaporarea soluției — reacția ajungînd la un echilibru lipsit de pericol — în vas închis, respectiv în vasul în care a avut loc explozia, temperatura s-a ridicat treptat pînă la 93°C, situație în care descompunerea borhidrurii de sodiu are loc cu viteză din ce în ce mai mare.

Explozia menționată a fost provocată de insuficienta aerisire a rezervorului de borhidrură de sodiu pentru evacuarea întregii cantități de gaze care s-au degajat prin descompunere, cu atît mai mult cu cît nu funcționa instalația de răcire a rezervorului.

★

Într-o uzină chimică din străinătate, la transvazarea fenolului topit dintr-un rezervor de oțel într-un reactor, un jet puternic de fenol a țîșnit prin robinetul rezervorului, accidentînd pe operator. Accidentul a fost provocat de faptul că un robinet de aer comprimat, montat pe conducta racordată la rezervor, era ușor întredeschis, și ca atare rezervorul se afla sub presiune. Operatorul nu a controlat presiunea din rezervor prin citirea manometrului înainte de a manipula evacuarea fenolului.

Unele indicații pentru organometalici

Utilizarea din ce în ce mai largă a compușilor organometalici piroforici în cercetare a impus stabilirea unor condiții de manipulare care să asigure securitatea completă a celor care mînuiesc asemenea substanțe, întrucît ele prezintă atît pericolul aprinderii spontane, cît și cel al producerii de explozii în timpul reacțiilor. În afară de aceasta, compușii organometalici trebuie priviți și sub aspectul toxicității.

În ceea ce privește autoaprinderea, derivații de trialchilaluminiu și trialchilboranii, cu greutate moleculară mică, pînă la C_4, se aprind spontan în aer la temperatura obișnuită, indiferent de cantitatea în care se află. Tributilboranii sînt din acest punct de vedere la limită, iar alchilboranii avînd C_5 pînă la C_8 se pot autoaprinde la temperaturi ridicate sau la temperatura obișnuită dacă se află răspîndiți pe o suprafață mare. Dacă au însă o suprafață de expunere la aer redusă, aceste substanțe fumegă, temperatura lor ridicîndu-se peste cea a mediului ambiant, creîndu-se astfel posibilitatea de autoaprindere. Alchilboranii cu grupe alchilice mai mari decît C_4 nu fumegă la temperatura ambiantă. Tributilaluminiul în cantități mai mari de un litru se poate aprinde spontan la temperaturi ridicate, dar alchilaluminii cu alchili mai mari de C_4 ard numai cînd sînt aprinși. Alchilaluminiul pînă la C_4 fumegă la aer. Autooxidarea intervine la toți alchilboranii și alchilaluminii, dar la greutăți moleculare mari, de exemplu $C_{12}-C_{14}$, reacția nu este energică.

Proprietățile piroforice ale alchilboranilor descresc cu creșterea ramificației la carbonii α sau β.

Hidrurile de bor, în special diboranii, au largi limite de aprindere, fapt care necesită măsuri speciale de prevedere.

Alchildiclorboranii sînt mai piroforici decît alchildifluorboranii corespunzători. Halogenurile de dialchilaluminiu sînt, de asemenea, piroforice, dar tendința de aprindere spontană este mai mică decît la dihalogenurile alchilaluminiului. Proprietăți piroforice au și alchilderivații metalelor alcaline, ai unor metale alcalino-pămîntoase și ai metalelor din grupa a III-a. Alchilderivații metalelor din grupa a IV-a și a V-a nu sînt piroforici.

În ceea ce privește pericolul de explozie în timpul reacțiilor, trebuie menționat că în timp ce alchilboranii nu reacționează cu apa sau cu alcoolul în condiții obișnuite, unii derivați de alchilaluminiu reacționează cu explozie. În ceea ce privește hidrurile de bor și alchilboranii, aceștia reacționează cu compușii conținînd hidrogen activ. Cu toate aceste substanțe și în special cu diboranii trebuie luate măsuri de protecție speciale la manipularea lor, pentru a le feri de contactul cu apa, alcoolii și acizii. Derivații de trialchilaluminiu avînd alchili de la C_1 la C_9 reacționează cu apa, cu explozie. Cu metanolul și alcoolul etilic reacționează cu explozie numai alchilaluminii avînd lanțurile alchilice pînă la C_4. Instalațiile de laborator în care se lucrează cu trialchilaluminii trebuie astfel amenajate încît

să se prevină orice contact al acestor materiale cu apa sau cu alcoolii.

În ceea ce priveşte stabilitatea acestor compuşi în timpul depozitării sînt de făcut următoarele observaţii:

Trialchilboranii sînt suficient de stabili pentru a fi depozitaţi în flacoane de sticlă. Pentru depozitarea lor în ambalaje metalice pe o perioadă mai îndelungată, se cunosc foarte puţine date. Trialchilboranii depozitaţi timp de 18 luni la temperatura camerei în flacoane de sticlă nu au prezentat urme vizibile de descompunere.

Trialchilaluminii, halogenurile acestora, precum şi hidrurile pot fi depozitate în flacoane de sticlă, în ambalaje de oţel inoxidabil sau în ambalaje din oţel obişnuit, fără pericolul descompunerii spontane. La temperatura camerei, în asemenea ambalaje, alchilaluminii nu au manifestat — după 18 luni — descompuneri vizibile. La temperaturi mai ridicate, presiunea în ambalaj creşte datorită descompunerii termice a acestora în hidrogen şi olefine. Printre produsele de descompunere s-au identificat şi R_2AlH, $RAlH_2$ şi pulbere de aluminiu. Descompunerea Et_3Al începe la 180°C, a $(n\text{-}Bu)_3Al$ la 170°C, a $(n\text{-}C_6)_3Al$ şi $(n\text{-}C_8)_3Al$ la 165°C, în timp ce $(izo\text{-}Bu)_3Al$ ca şi alţi compuşi ramificaţi în β se descompun la 50—60°C. Cu toate acestea, la temperatura camerei $(izo\text{-}Bu)_3Al$ a fost depozitat perioade îndelungate fără să se observe vreo descompunere.

Hidrurile de dialchilaluminiu (R_2AlH) sînt mult mai stabile decît trialchilaluminii. Hidrura de aluminiu (AlH_3) este foarte nestabilă, ea descompunîndu-se spontan cu explozie violentă. Acest compus este însă mult mai stabil dacă este complexat, în special sub formă de eterat.

Un alt aspect de care trebuie să se ţină seamă în manipularea acestor compuşi este cel al toxicităţii.

Din acest punct de vedere, deşi nu există date experimentale publicate cu privire la trialchilborani, ei sînt consideraţi, ca şi hidrurile de bor, toxici. Produsele de descompunere a acestora prin arderi, descompunere sau autodescompunere (fumegare) sînt considerate, de asemenea, toxice. De asemenea, sînt consideraţi toxici şi compuşii trialchilaluminiului şi produsele de descompunere a acestora.

Printre măsurile recomandate în literatura de specialitate, legate de manipularea şi depozitarea compuşilor organometalici piroforici, figurează şi următoarele:

— depozitarea acestor compuşi se face în flacoane de sticlă cu o capacitate maximă de un litru, prevăzute cu şlif sferic care să asigure o etanşeitate perfectă. Flacoanele nu vor fi umplute cu mai mult de două treimi din volumul lor. Ele vor fi păstrate în cutii metalice avînd ca strat izolator nisip sau bicarbonat de sodiu. O protecţie suplimentară a acestor cutii se realizează prin introducerea lor în pungi din materiale plastice, închise, apoi în atmosferă de azot. Pentru ungerea şlifurilor se preferă uleiul de silicon folosit la etanşarea instalaţiilor de vid înaintat. În fiecare flacon nu se va introduce mai mult de jumătate de kilogram de substanţă, iar cutiile metalice în care acestea sînt păstrate se vor depozita în dulapuri speciale, prevăzute cu utilaje automate pentru stingerea focului cu ajutorul agenţilor chimici uscaţi. Dulapurile au duze prevăzute cu aliaje fuzibile care acţionează automat în caz de incendiu, precum şi cu dispozitive de alarmă care anunţă declanşarea oricărui incendiu. Acest sistem de depozitare este indicat în cazul unor cantităţi mici de derivaţi alchilmetalici. În cazul unor cantităţi mai mari se recomandă amenajarea unor spaţii speciale izolate. Stingătoarele automate s-au dovedit a fi foarte eficiente în evitarea extinderii incendiilor provocate de derivaţii alchilmetalici.

Amenajarea zonei de lucru. Reacţiile şi distilările derivaţilor alchilmetalici se conduc numai sub nişe bine ventilate. Viteza de absorbţie a nişei trebuie să fie în faţa nişei de minimum 8 m/s, viteză care trebuie controlată cel puţin o dată pe lună. Probele legate de defecţiunile mecanice ale nişei trebuie făcute înaintea fiecărei operaţii. Dacă se consideră necesar, se poate instala şi un exhaustor de intervenţie. Manipularea unor cantităţi mici de substanţe sau reacţiile în care se folosesc cantităţi mici de astfel de substanţe toxice se fac într-o cutie metalică confecţionată de obicei din oţel inoxidabil şi prevăzută cu o fereastră de siguranţă în partea din faţă. Accesul în interiorul zonei de lucru se realizează cu ajutorul unor mănuşi lungi de cauciuc fixate etanş în peretele acestei cutii. În interiorul cutiei se introduce continuu azot cu o uşoară suprapresiune. Azotul este evacuat printr-un analizor de oxigen automat, care declanşează un dispozitiv de alarmă în cazul cînd s-a ivit vreo defecţiune în sistemul de asigurare a menţinerii gazului inert în interiorul zonei de lucru. Substanţele lipsite de toxicitate dar care prezintă tendinţă de aprindere spontană trebuie manipulate într-un spaţiu închis, prevăzut cu dispozitive automate de stins incendiul.

Utilajul de laborator folosit la reacţiile sau distilările compuşilor alchilmetalici se recomandă să fie dotat cu şlifuri sferice care să asigure o perfectă etanşeitate. Refrigerentele cu apă nu sînt permise în cazul substanţelor sensibile la apă. În cazul acestor din urmă substanţe, răcirea trebuie făcută cu hidrocarburi anhidre; se poate folosi pentru răcire şi zăpadă carbonică. În afară de sticlă, ca material de confecţie pentru utilajele de laborator pot fi folosite oţelul inoxidabil şi teflonul. Plumbul reacţionează uşor cu alchilaluminii, în timp ce cuprul este inactiv faţă de alchilalumini şi alchilborani.

La manipularea sau transportul unor cantităţi mai mari de substanţe cu tendinţă de aprindere spontană trebuie îmbrăcat un echipament de protecţie complet (şorţ, pantaloni, mănuşi, glugă din azbest, fibre de sticlă sau din alte materiale necombustibile aluminizate). La incendiile provocate de alchilalumini trebuie folosite stingătoare chimice, uscate, în timp ce pentru derivaţii organoborici pot fi folosite şi stingătoarele umede. Pipetările şi transvazările de soluţii trebuie făcute sub nişă în spaţiu închis umplut cu azot. Solvenţii folosiţi la diluarea compuşilor organometalici periculoşi trebuie să fie perfect anhidri şi liberi de aer şi de peroxizi. Hidrocarburile aromatice, precum şi alcanii şi cicloalcanii sînt inerţi faţă de majoritatea compuşilor organometalici. În ceea ce priveşte hidrocarburile halogenate, situaţia este următoarea: clorbenzenul şi 1,2-dicloretanul sînt inerte faţă de alchilalumini şi alchilborani, în timp ce tetraclorura de carbon şi cloroformul reacţionează cu violenţă cu aceştia. Eterii şi aminele terţiare formează complecşi care măresc oarecum rezistenţa termică şi chimică a compuşilor organometalici piroforici. Amoniacul şi aminele primare şi secundare reacţionează cu o mare parte din derivaţii organometalici, formînd parafine, aşa încît nu sînt indicaţi a fi folosiţi ca solvenţi.

Toate instalaţiile în care există compuşi organometalici piroforici trebuie menţinute sub o uşoară suprapresiune de azot. Cînd se lucrează pentru prima dată o reacţie cu un compus din această categorie trebuie folosite cantităţi minime posibile, întrucît pericolul este mai mic şi reacţia poate fi mai bine observată, cantităţile folosite depinzînd de cunoştinţele căpă-

manipularea compuşilor piroforici

tate despre substanţele respective. De exemplu, în cazul distilării boranilor în laborator se recomandă să nu se depăşească 500 ml la o manipulare, în timp ce în cazul distilării alchilaluminiului cantităţile care se pot manipula o singură dată pot fi majorate pînă la dublu. Evitarea pătrunderii aerului în instalaţie se face prin închidere hidraulică cu mercur, care nu reacţionează cu derivaţii organoborici sau organoaluminici. Produsele volatile de descompunere a acestora, antrenate de azotul care creează atmosfera inertă din interiorul instalaţiei, trebuie distruse înainte de evacuarea în atmosferă, care se realizează prin barbotare printr-un solvent potrivit. Astfel, în cazul B_2H_6, azotul care conţine acest compus este barbotat prin acetonă. Scruberele în care au loc asemenea absorbţii trebuie plasate în conteinere metalice.

Deşeurile organometalice trebuie mai întîi diluate cu hidrocarburi în spaţii uscate şi apoi transvazate în vase deschise pentru descompunere. Soluţiile astfel preparate sînt menţinute la aer cît mai mult posibil (minimum 24 de ore), timpul de expunere depinzînd de natura substanţei şi de cantitate.

Derivaţii organoborici sînt trataţi după expunerea la aer cu cîteva picături de apă oxigenată, pentru a asigura o oxidare completă. Dacă prin adiţia unei soluţii 30% de apă oxigenată la o probă din soluţia destinată distrugerii nu se provoacă o reacţie de oxidare energică, se adaugă apă oxigenată întregii soluţii pentru distrugerea completă a legăturilor bor-carbon.

Dacă reacţia de oxidare la adăugarea soluţiei de apă oxigenată este energică, soluţia se menţine în continuare la aer.

Compuşii organoaluminici destinaţi distrugerii se tratează prin adăugarea cîtorva picături de alcool izopropilic. Dacă nu se observă nici un fel de reacţie, se adaugă încet, în fir subţire, mari cantităţi de alcool izopropilic. Dacă se observă o reacţie, compuşii organoaluminici nu pot fi distruşi pe această cale.

Pentru operaţii cu compuşi organometalici piroforici sub presiune se iau măsurile generale de protecţie necesare lucrărilor sub presiune. Încărcarea autoclavelor se face sub atmosferă de azot prin transvazare directă dintr-un vas intermediar păstrat într-un spaţiu închis şi uscat. Mijloacele de stingere a incendiului şi echipamentul de protecţie sînt aceleaşi ca şi la lucrul în laborator. Ca materiale de construcţie pentru autoclave pot fi folosite oţelul, oţelul inoxidabil, cuprul şi alte aliaje. Nichelul acţionează drept catalizator pentru unele reacţii laterale nedorite la alchilaluminiu, aşa încît nu este indicat pentru confecţionarea autoclavelor folosite în acest scop. Evacuarea presiunii se face încet, cu multă grijă, pentru a evita antrenarea de substanţe prin robinete şi conducte.

Consfătuirea asupra oxidării catalitice eterogene a combinaţiilor organice

Consfătuirea asupra oxidării catalitice eterogene a combinaţiilor organice, organizată de Institutul de sinteză organică al Academiei de Ştiinţe a R. S. S. Lituaniene şi de Institutul de cercetări în domeniul intermediarilor şi coloranţilor organici (NIOPIK) de pe lîngă Comitetul de Stat pentru Chimie, a avut loc la Riga, în cursul anului 1961. La lucrările consfătuirii au participat reprezentanţi ai institutelor de cercetări şi uzinelor de specialitate.

În cadrul celor şase şedinţe s-au prezentat 35 de comunicări. După cuvîntul de deschidere, rostit de S. A. Ghiller, S. Z. Roghinski a prezentat un referat cu privire la starea actuală a teoriei proceselor catalitice eterogene de oxidare. În referatul lui I. I. Joffe s-au atins o serie de probleme generale ale cineticii şi mecanismului oxidării catalitice. Referentul a subliniat importanţa metodei de oxidare catalitică a compuşilor organici în fază lichidă.

În comunicările prezentate de Z. I. Ejkova, A. G. Liubarski şi V. B. Kazanski, V. V. Valvodski şi I. I. Joffe şi colaboratorii au fost prezentate rezultatele studierii catalizatorilor V-Mo pentru oxidarea benzenului la anhidridă maleică cu ajutorul metodei roentgenografice şi al metodei rezonanţei electronice paramagnetice.

Iu. A. Kozlova, S. S. Babkov şi colaboratorii, V. E. Ostrovski şi M. I. Temkin şi colaboratorii au examinat problema influenţei adaosurilor modificatoare asupra catalizatorilor de oxidare a etilenei la oxid de etilenă.

M. Ia. Rubanik şi A. A. Belaia au studiat influenţa metodei de preparare asupra activităţii specifice a catalizatorului de argint pentru oxidarea etilenei.

Referatul lui S. K. Boreskov şi colaboratorii a fost consacrat problemelor oxidării etilenei în strat de catalizator pseudofluidizat, prin oxidarea catalitică a propilenei şi amoniacului.

Consfătuirea a dezbătut şi o serie de alte probleme interesante, şi anume: oxidarea catalitică în fază lichidă a ariloxietanilor la acizi ariloxiacetici (I. I. Joffe şi Iu. T. Nikolaev), oxidarea catalitică a etilenglicolului în fază de vapori cu obţinerea glioxalului (I. I. Joffe şi colaboratorii), oxidarea catalitică a hidrocarburilor nesaturate în fază de vapori (B. L. Moldavski, Iu. V. Kernos) şi altele.

V. M. Dobkin a prezentat o lucrare asupra automatizării proceselor de oxidare catalitică.

În rezoluţia adoptată, participanţii la consfătuire au indicat principalele orientări actuale ale cercetărilor asupra oxidării catalitice parţiale a compuşilor organici şi au recomandat organizarea unei discuţii sistematice asupra unor grupe definite de procese catalitice eterogene cu participarea delegaţilor organizaţiilor de proiectări.

Prima Conferinţă internaţională asupra tehnicii stratului pseudofluidizat

În cursul anului 1961 a avut loc la Praga prima Conferinţă internaţională asupra tehnicii stratului pseudofluidizat,

organizată de Asociaţia tehnico-ştiinţifică din R. S. Cehoslovacă.

La conferinţă au participat 230 de delegaţi, dintre care 59 de specialişti din U.R.S.S., R. P. Ungară, R. D. Germană, R. P. Chineză, R. P. Polonă şi R. P. Romînă.

În cadrul conferinţei s-au prezentat 45 de referate, în şedinţe plenare şi în cele două secţii de specialitate (secţia de uscare-adsorbţie şi secţia de procese catalitice şi prăjire în strat pseudofluidizat).

Patru referate s-au ocupat de problema hidrodinamicii ca element important în calculul vitezei reacţiilor chimice: I. Beranek (R. S. Cehoslovacă) — « Despre neuniformităţile din stratul fluidizat » —, T. Blickle (R. P. Ungară) — « Teoria amestecării în stratul fluidizat » —, I. Teoreanu (R. P. Romînă) — « Despre structura stratului fluidizat » — şi I. de Engo (R. P. Ungară) — « Influenţa amestecării asupra transferului caloric şi de masă ».

În referatul prezentat de G. Winterstein şi K. Rose (R. D. Germană) — « Cu privire la problema teoriei aparatelor polietajate cu strat fluidizat » — s-au citat o serie de metode de calcul al acestor agregate.

Aplicarea metodei stratului pseudofluidizat la procesele catalitice s-a oglindit în referatele prezentate de Solczanyi (R. P. Ungară), A. Bartos şi D. Sokol (R. S. Cehoslovacă), V. Sedlak (R. S. Cehoslovacă) şi M. G. Slinko (U.R.S.S.). În comunicarea prezentată, M. G. Slinko a citat ecuaţiile diferenţiale generale care descriu cinetica procesului în strat. Cu ajutorul exemplului procesului de oxidare a etilenei autorul a elaborat un criteriu al stabilităţii proceselor exoterme în strat fluidizat şi a indicat căile de calcul al proceselor catalitice cu ajutorul maşinilor de calcul electronice.

A. Bartos şi D. Sokol au studiat influenţa granulaţiei catalizatorilor de vanadiu şi a înălţimii stratului asupra vitezei de oxidare a benzenului la anhidridă maleică. D. Sokol a prezentat rezumatul cercetării procesului de oxidare a naftalinei la anhidridă ftalică pe catalizator de vanadiu. V. Sedlak a expus rezultatele obţinute la prepararea antrachinonei din antracen într-o instalaţie-pilot cu reactor cu patru straturi.

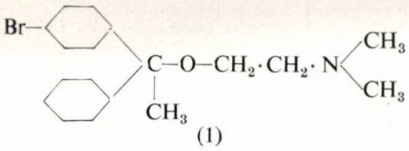
Conferinţa a adoptat o rezoluţie care recomandă continuarea colaborării strînse a specialiştilor în domeniul stratului pseudofluidizat şi organizarea periodică a conferinţelor internaţionale pe această temă. A doua Conferinţă internaţională pentru problemele stratului pseudofluidizat va avea loc în anul 1963.

Ciment organo-mineral rezistent la temperatură ridicată

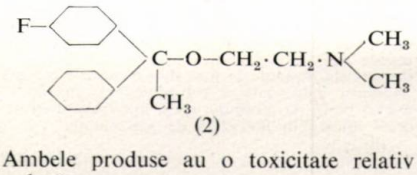
Cercetătorii de la Institutul de tehnologie chimică şi de la Institutul de cercetare ştiinţifică pentru materiale plastice din Moscova au perfecţionat metoda de obţinere a cimentului organo-mineral. Drept component organic s-au folosit răşini furfurol-cetonice, în special furfurol-acetonice, care sînt neinflamabile, au o stabilitate termică foarte bună şi rezistă la diverşi agenţi chimici. Polimerizarea răşinii are loc la 110—180°C, folosind ca întăritor acizi organici, ca de exemplu acidul benzensulfonic sau acizi minerali. Rezultatul cel mai bun a fost obţinut la adăugarea acidului fosforic. Ca adaosuri minerale se întrebuinţează cuarţ şi diverse nisipuri. Nisipul încălzit în prealabil la 530—600°C conferă cimentului proprietăţi dielectrice excelente. Alte adaosuri posibile şi utile sînt fibre de sticlă, metale sau lemn.

Compuşi antihistaminici

La Institutul de cercetări pentru farmacie şi biochimie din Praga au fost sintetizaţi doi noi compuşi antihistaminici avînd o acţiune prelungită. Aceştia sînt mebrofen-hidramina (1) şi meflofen-hidramina (2), avînd următoarele formule structurale:



(1)



(2)

Ambele produse au o toxicitate relativ redusă.

Obţinerea metanilor cloruraţi prin clorurare oxidativă

La clorurarea compuşilor organici, 50% din clorul introdus în reacţie se transformă în HCl, care trebuie să fie folosit ca atare sau transformat din nou în clor. În U.R.S.S. a fost elaborat un nou procedeu prin care clorurarea şi regenerarea clorului din HCl au loc simultan. Clorurarea oxidativă poate fi efectuată într-o singură fază sau în două faze. În prima variantă, un amestec din $CH_4 : Cl_2 : O_2 = 1 : 0{,}8 : 0{,}5$ părţi trece fie printr-o topitură formată din KCl şi $ZnCl_2$ cu un adaos de CuCl, care serveşte drept catalizator, fie printr-un suport impregnat cu $CuCl_2$ sau printr-un pat fluidizat din şamotă sau silicat de aluminiu, impregnat cu $CuCl_2$.

Conform metodei în două faze metanul este introdus într-o topitură formată din $CuCl_2$—KCl—CuCl în prima fază, iar în a doua fază (faza de regenerare) se introduce un amestec din O_2 şi HCl format în prima fază. Rezultate optime se obţin în pat fluidizat, şi anume o conversie de 38—45 vol. %, cu un randament de 17—23% metani cloruraţi.

Al III-lea Congres internaţional de cibernetică

Între 11 şi 15 septembrie 1961 a avut loc, la Namur, al III-lea Congres internaţional de cibernetică.

Lucrările congresului s-au desfăşurat în cadrul a cinci secţiuni, discutîndu-se următoarele probleme:

— bazele şi metodele ciberneticii;
— maşinile sematice;
— automatizarea (aspecte economice şi sociale);
— cibernetica şi viaţa.

Simpozion

În zilele de 7 şi 8 decembrie 1961 a avut loc la Mediaş a doua sesiune de comunicări tehnico-ştiinţifice a Institutului de cercetări pentru chimizarea metanului — « Chimigaz ». Prezentăm în continuare rezumatele lucrărilor susţinute:

Obţinerea monomerului de CH_2O de mare puritate prin condensări parţiale — ing. C. Niculiu, dr. ing. D. Goidea, ing. A. Mascaş, ing. E. Mazanek

Referatul tratează metoda modernă de generare a monomerului de formaldehidă de mare puritate, în scopul obţinerii poliformaldehidei de greutate moleculară înaltă. S-a studiat în laborator obţinerea monomerului prin această metodă modernă şi continuă, care creează posibilitatea eliminării fazei discontinue şi neeconomice a vechiului proces tehnologic.

Polimerizarea în fază gazoasă a CH_2O în sistem continuu — chim. L. Schlosser, dr. ing. D. Goidea, ing. A. Mascaş, ing. C. Niculiu

Lucrarea prezintă experienţele efectuate în fază de laborator pentru obţinerea poliformaldehidei prin polimerizare în sistem continuu. Purificarea monomerului s-a realizat cu ajutorul temperaturilor scăzute. S-au obţinut rezultate satisfăcătoare.

Stabilizarea poliformaldehidei — chim. F. Bîrză, chim. M. Cotigă, dr. ing. D. Goidea, ing. A. Mascaş, ing. C. Niculiu, ing. E. Mazanek

Se indică încercările efectuate în laborator în scopul fixării grupelor terminale ale polimerilor liniari ai formaldehidei prin acetalizare cu anhidridă acetică, în prezenţă de diferiţi catalizatori, ca piridină, acetat de sodiu, acetat de potasiu etc., cu şi fără diluant. Se indică valorile constantelor polimerului în urma acestor stabilizări.

Stabilizarea poliformaldehidei în strat fluidizat — chim. F. Bîrză, chim. M. Cotigă, dr. ing. D. Goidea, ing. A. Mascaş, ing. C. Niculiu, ing. E. Mazanek

Din lucrările executate în laborator reiese posibilitatea efectuării reacţiei de stabilizare în strat fluidizat; ca urmare s-a obţinut, în anumite condiţii, scăderea apreciabilă a constantei de descompunere. Totodată cercetarea reprezintă o contribuţie la îmbunătăţirea calităţii noului produs studiat în laboratoarele institutului.

Sinteza acrilatului de etil în sistem continuu — chim. Aug. Belea, ing. A. Mascaş, chim. H. Oleinek, ing. V. Georgescu, chim. M. Cotigă

Referatul prezintă experienţele efectuate în laborator şi într-o instalaţie industrială pentru sinteza continuă a monomerului, plecînd de la acrilonitril şi alcoolul respectiv, în prezenţă de acid sulfuric, precum şi parametrii studiaţi şi rezultatele obţinute. Lucrarea prezintă şi consideraţii economice în legătură cu produsul.

Acrilat de etil şi poliacrilat de etil — chim. Aug. Belea, ing. A. Mascaş, chim. H. Oleinek, ing. V. Georgescu, chim. M. Cotigă

Acrilonitrilul este transformat prin hidroliză în sulfat de acrilamidă, iar aceasta din urmă se este-

rifică cu alcool etilic. Purificarea se face prin spălare și rectificare.
Monomerul obținut (cu o puritate de 95%) se polimerizează în emulsie. Emulsiile obținute au fost încercate în diferite unități ale industriei ușoare, cu rezultate favorabile.

Sinteza acrilatului de butil în sistem continuu — chim. Aug. Belea, ing. A. Mascaș

Pentru sinteza acrilatului de butil sînt utilizate în prezent industrial metode care implică prepararea și separarea acidului acrilic sau a acrilaților inferiori. Metoda experimentată folosește ca materii prime acrilonitrilul, alcoolul butilic și acidul sulfuric. Procesul are loc într-o instalație continuă, în care hidroliza acrilamidei la acid acrilic și esterificarea acestuia se realizează într-o singură coloană de reacție.

Determinarea amestecurilor de acrilat de metil și acrilat de etil cu ajutorul spectroscopiei de absorbție în infraroșu — chim. E. Belea, ing. A. Mascaș

Referatul prezintă o metodă de analiză rapidă a amestecurilor de acrilați de etil-metil în diferite proporții, pe cale spectrofotometrică, folosind aparatul UR-10.

Polimeri modificați ai acrilamidei — chim. V. Socaciu, ing. A. Mascaș

Referatul redă experiențele efectuate pentru obținerea unor polimeri modificați ai poliacrilamidei. S-a studiat în laborator polimerizarea acrilamidei în soluție apoasă — poliacrilamida modificată cu formaldehidă, utilizată în industria textilă, și poliacrilamida modificată cu hidroxid de sodiu, utilizată în industriile textilă, a hîrtiei și în foraj.

Acrilamidă și poliacrilamidă — chim. H. Oleinek, ing. V. Georgescu, ing. D. Șandru

Procedeul de fabricare folosește acrilonitril; prin hidroliză în mediu acid s-a obținut sulfatul de acrilamidă. Acrilamida se izolează prin neutralizarea soluției acide cu amoniac, filtrarea sulfatului de amoniu și separarea acrilamidei din filtrat prin răcire.
S-au efectuat încercări de polimerizare în soluție apoasă, în prezență de persulfat de potasiu — catalizator — și acid maleic — activator. Polimerul obținut a fost încercat la flotarea minereurilor aurifere, obținîndu-se rezultate satisfăcătoare.

Polimetacrilat de cetil — ing. E. Weidenbacher, ing. A. Mascaș

Referatul conține rezultatele lucrărilor de laborator efectuate pentru sinteza metacrilatului de cetil monomer și polimerizarea acestuia; procedeul utilizat pentru obținerea metacrilatului de cetil a fost esterificarea directă a acidului metacrilic cu alcooli grași superiori.
Sînt prezentați principalii parametri studiați și influența lor asupra sintezei și polimerizării monomerului.

Prelucrarea stiplex-ului în obiecte tehnice și sanitare — ing. E. Weidenbacher, I. Munteanu, ing. M. Atanasiu, chim. F. Bîrză

În referat este prezentată prelucrarea plăcilor de stiplex polimerizate în bloc pentru obținerea articolelor tehnice și sanitare, cu specificări asupra calității materialului și a condițiilor de prelucrare a acestuia.

Determinarea hidrochinonei în metacrilat de metil monomer — chim. P. Popovici, ing. A. Mascaș

Au fost stabilite condițiile pentru obținerea netă a treptei polarografice pentru hidrochinonă, interpretarea calitativă și cantitativă făcîndu-se după sistemul clasic.

Clordifluormetanul — ing. I. Duldner, ing. S. Șerban, chim. C. Trabalka

Referatul prezintă parametrii tehnologici stabiliți pentru faza de laborator — în instalație metalică — la sinteza clordifluormetanului (florom 22) în sistem discontinuu. Pe baza parametrilor stabiliți se vor începe experiențele pentru sinteza produșilor fluoroclorurați.

Diclordifluormetanul, sistem discontinuu — ing. I. Duldner, ing. S. Șerban, chim. C. Trabalka

S-au stabilit parametrii tehnologici în fază experimentală pentru sinteza floromului 12 și 11, cît și pentru separarea lor pînă la componenți puri. Randamentul de transformare a tetraclorurii de carbon în produși fluorurați corespunde celui indicat de literatură, iar calitatea produsului este foarte bună.

Utilizarea produșilor clorofluorurați ca agenți de pulverizare — ing. I. Duldner, dr. ing. D. Goidea, I. Munteanu, I. Constantinescu

În cadrul laboratorului s-au experimentat diferite amestecuri de substanțe insecticide, vopsele, lacuri și articole cosmetice în florom, îmbuteliate în butelii executate în cadrul atelierului, cu ajutorul unei instalații de încărcare a buteliilor proiectate și executate în cadrul institutului.

Acid fluorhidric, sistem continuu — ing. I. Duldner, chim. C. Trabalka, dr. ing. D. Goidea, ing. V. Georgescu

Acidul fluorhidric se obține din fluorină și acid sulfuric într-un generator de forma cuptoarelor rotative, încălzit cu gaze de ardere, iar purificarea lui se face prin distilare într-o singură coloană de fracționare.
Acidul fluorhidric generat are o concentrație de peste 99,5%, fără impurități, fiind perfect corespunzător sintezei produșilor fluoroclorurați.

Sinteza metilaminelor la presiune ridicată. Cercetări în instalații experimentale — ing. S. Șerban, ing. D. Șandru, chim. P. Schuster, chim. P. Iuonaș

În lucrare este tratată sinteza metilaminelor printr-un proces catalitic eterogen și separarea produșilor prin rectificări azeotrope și sub presiune. Cercetările care au stat la baza acestei lucrări au fost făcute în instalații experimentale.

Etilendiamina — ing. I. Tomescu, dr. ing. D. Goidea, ing. A. Mascaș

Referatul cuprinde date asupra sintezei etilendiaminei în sistem discontinuu. S-a studiat influența parametrilor mai importanți, ca: raportul dintre reactanți, temperatura de reacție, timpul de reacție etc.
Rezultatele obținute în fază de laborator confirmă obținerea industrială a etilendiaminei, cu randamente bune, la presiuni mult mai mici față de cele indicate în literatura de specialitate.

Determinarea suprafeței specifice și a porozității la catalizatorii solizi — chim. P. Popovici, ing. N. Merjanov

În general, activitatea catalizatorilor solizi este în funcție de suprafața lor specifică. Aceasta este determinată printr-o metodă dinamică, prin adsorbția vaporilor de benzen pe adsorbantul analizat.

Acetaldehida și alți produși obținuți prin oxidarea butanului sau propanului. Oxidarea catalitică — ing. E. Nemeth, ing. D. Șandru, ing. S. Șerban.

Experiențele s-au efectuat într-o instalație experimentală pentru verificarea datelor stabilite în laborator și pentru definitivarea tipului de reactor. S-a lucrat la presiuni de 4—7 at și temperaturi între 300 și 325°C. Ca materie primă s-a folosit fracțiunea gazelor de sondă, cu conținut de circa 75% butan, 20% izobutan și 5% propan. La o singură trecere prin reactor s-au obținut circa 750 g produși utili/m³ hidrocarbură, din care componentul principal a fost acetaldehida.

Oxidarea necatalitică — ing. C. Făgărășanu, dr. ing. D. Goidea, ing. D. Șandru, ing. S. Șerban

Referatul prezintă rezultatele experiențelor efectuate în scopul obținerii unor produși valorificabili, ca: aldehide, alcooli, acizi etc., urmărindu-se cu precădere obținerea unor randamente ridicate în acetaldehidă.
S-au determinat parametrii importanți care intervin în procesul oxidării: temperatura, timpul de contact, randamentele pentru presiunile de 10, 15, 20 și 23 at, arătîndu-se influența acestora asupra randamentelor.

Cianura de sodiu solidă — ing. M. Begheceanu, ing. D. Șandru, ing. S. Șerban

Se descriu experiențele efectuate într-o instalație experimentală pentru obținerea cianurii de sodiu printr-un procedeu modern — procedeul atomizării. Acest procedeu de obținere a cianurii de sodiu prezintă marele avantaj că produsul se obține într-o singură fază, în mod continuu, cu posibilități foarte mari de automatizare, fapt care elimină pericolul de intoxicare a personalului de deservire.

γ-picolina — ing. I. Pall, dr. ing. D. Goidea, ing. S. Stein, V. Berejan

Lucrările pentru obținerea γ-picolinei s-au efectuat într-o instalație experimentală. S-au studiat principalii parametri tehnologici, obținîndu-se rezultate corespunzătoare: γ-picolina se folosește la sinteza acidului izonicotinic.

Negru de fum activ de furnal — ing. N. Merjanov, dr. ing. D. Goidea, ing. V. Duma, ing. M. Antoniac

Experiențele pentru obținerea negrului de fum activ de furnal au fost efectuate pe o instalație semiindustrială, după procedeul denumit « procedeu cu flacără tangențială cu precombustie ». Această instalație se compune din cuptorul de reacție, scruber de răcire, cicloane pentru separarea negrului de fum din aerosoli și linii de alimentare cu metan și materie primă lichidă.
Cercetările efectuate au arătat posibilitatea de obținere la aceeași instalație a mai multor sorturi de negru de fum, cunoscute sub denumirile GPF, FEF, HAF și ISAF. Procedeul este foarte economic, fiind rentabil chiar la capacități de producție sub 5 000 t/an.

Acetilenă și etilenă din metan și fracțiuni petrolifere — ing. E. Dutkai, dr. ing. D. Goidea, ing. S. Stein

În ultimii ani s-au dezvoltat noi procedee de obținere concomitentă a acetilenei și etilenei, în rapoarte variabile, din hidrocarburi superioare, în special din fracțiuni petrolifere ușoare, ieftine și disponibile în cantități mari.
Caracteristice acestor procedee sînt: injectarea hidrocarburii într-o flacără, cracarea hidrocarburii și stabilizarea produselor de piroliză prin călire cu apă. Rezultatele obținute sînt apropiate de cele indicate în literatură.

Determinarea spectrală cantitativă a borului din grafit — chim. E. Belea, ing. A. Mascaș

Lucrarea prezintă analiza borului (B) din grafitul foarte pur, cu un spectrograf de emisie « Q 24 », folosind ca sursă de curent generatorul de scîntei Feussner, cu care s-au obținut bune rezultate pentru concentrații cuprinse între 10^{-1} și 10^{-5} % g B.

Cercetări termotehnice.
Arzător de gaze multicelular tip calorifer pentru cazane de încălzire centrală — ing. E. Schuster, Z. Vereș

Referatul prezintă un nou tip de arzător industrial, care se întrebuințează pentru calorifere. Presiunea de regim este de 250—500 mm CA și debitul de 10—15 m³/h și mai mare.
Au fost studiate în laborator elementele arzătorului, stabilindu-se caracteristicile arderii și parametrii care duc la îmbunătățirea funcționării lui.

Arzător pentru cazane de abur cu aer de combustie insuflat cald și aer aspirat rece — Z. Vereș, ing. E. Schuster

Referatul prezintă încercările efectuate în instalații experimentale cu un arzător industrial pentru cazane prin introducerea de aer cald insuflat la presiuni joase, de 5—20 mm CA.
Arzătorul este confecționat din elemente standardizate și se caracterizează prin reducerea consumului specific de gaze.

În zilele de 16—17 decembrie 1961 a avut loc la U. C. Rîșnov desfășurarea celei de-a II-a sesiuni de comunicări tehnico-științifice axată pe problema «**Acetatul de polivinil, sinteza, aplicații și calitate**». S-au arătat diferitele rezultate obținute în R.P.R., atît în laboratoare, cît și în stația semiindustrială de la Rîșnov. Referatele expuse au analizat modul de obținere a monomerului și polimerilor și au precizat calitățile produselor pe bază de poliacetat de vinil, utilizate în cele mai variate domenii ale economiei naționale.

Desfășurarea lucrărilor a cuprins, în cele două zile, prezentarea următoarelor referate, urmate de ample discuții:

Ing. D. Costescu — Acetat de polivinil și derivați. Legătura între structură și proprietăți la tipurile produse în R.P.R.

Ing. C. Balaban — Acetat de vinil în strat fluidizat.

Ing. H. Gunesch — Studii efectuate în laboratorul central al U. C. Rîșnov în legătură cu procesul de polimerizare a acetatului de vinil în emulsie.

Ing. I. Niculoiu, ing. I. Crăciun — Polimerizarea în emulsie a acetatului de vinil. Rezultate obținute pe instalația semiindustrială de la U. C. Rîșnov.

Ing. M. Mateescu, ing. C. Vlădescu — Utilizările acetatului de vinil polimer şi derivaţilor realizaţi în R.P.R.

Ing. M. Angelescu — Finisaje în construcţii pe bază de acetat de polivinil.

Ing. P. Hristea, ing. S. Dănăilă — Folosirea acetatului de polivinil în industria textilă, ca apret.

Ing. I. Cristea, ing. E. Florea — Adezivi pe bază de acetat de polivinil emulsie fabricaţi la U. C. Rîşnov.

Discuţiile, care s-au prelungit, au analizat atît aspectele teoretice, cît şi cele tehnice în fabricarea polimerilor şi în folosirea lor în diverse domenii. S-au comparat rezultatele obţinute în laborator, cu cele realizate de diverşi beneficiari pe teren.

Sesiunea a decurs într-o atmosferă caldă de colaborare, îndeplinindu-şi scopul de schimb de experienţă între cercetători, producători şi beneficiari, în vederea stabilirii calităţilor optime pe care trebuie să le prezinte polimerii acetatului de vinil.

În trimestrul IV al anului trecut a avut loc la Bucureşti simpozionul cu tema: **«Metode moderne de piroliză în vederea obţinerii etenei şi propenei».**

Simpozionul a fost deschis de către tov. dr. M. Klang, care a arătat importanţa etenei şi propenei ca materii prime pentru chimizare, în special pentru industria de bunuri de larg consum; obţinerea lor în stare pură a făcut obiectul multor cercetări. Au fost prezentate următoarele referate:

«*Unele probleme teoretice ale pirolizei*» — prof. S. Raşeev, asistent ing. K. Clemens şi asistent ing. A. Stoica

Se tratează problemele teoretice care trebuie luate în considerare în legătură cu piroliza materiilor prime, în condiţiile ţării noastre, respectiv etanul, fracţiunea etan-propan, distilatele grele şi reziduurile. Lucrarea cuprinde două capitole: termodinamica pirolizei şi mecanismul şi cinetica reacţiilor de piroliză.

Pe baza studiilor teoretice se creează posibilitatea alegerii condiţiilor celor mai bune pentru obţinerea etenei şi propenei.

«*Procedee moderne de piroliză*» — dr. N. Debie şi ing. V. Schorr

Se arată că piroliza fracţiunilor petrolului este unul dintre mijloacele cele mai moderne şi mai economice pentru producerea etenei şi propenei. Procesele de piroliză cele mai utilizate sînt termice, catalitice şi autoterme. Materiile prime petrolifere dau randamente în etenă şi propenă cu atît mai mari cu cît greutatea lor moleculară este mai mică.

Instalaţiile în care se realizează piroliza sînt de două feluri: cu încălzire directă (reactoare tubulare sau autoterme) şi cu încălzire indirectă (cu agent de încălzire fix şi mişcător).

«*Comparaţie tehnică între diferite procedee moderne pentru separarea din amestecul de hidrocarburi a etenei şi propenei de purităţi ridicate*» — ing. H. Sturm şi ing. I. Badea

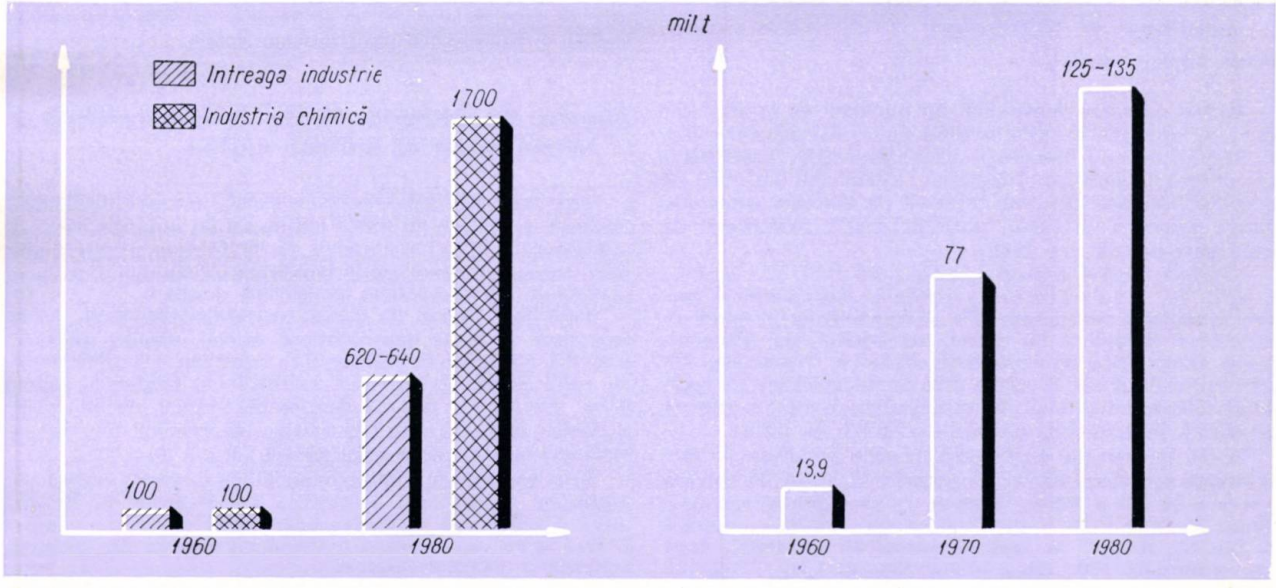
Producţia de etenă a fost de 2,2 milioane t în anul 1960 şi cea de propenă de circa 1 milion t. Pe plan mondial, 50% din producţia de etenă provine din gazele naturale, 45% din gazele de rafinărie şi numai 5 % din benzine.

Trecînd în revistă diferitele procedee moderne pentru separarea etenei şi propenei din amestecul de hidrocarburi, autorii ajung la concluzia că pentru condiţiile ţării noastre schema tehnologică optimă a unei instalaţii trebuie să cuprindă:

— îndepărtarea acetilenelor din gaze prin hidrogenare catalitică;

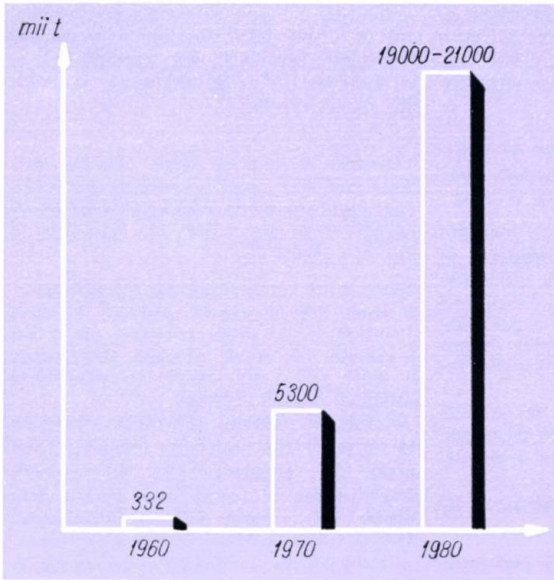
— demetanizarea gazului de piroliză prin distilare la temperaturi scăzute (circa 100° C);

— separarea etenei şi propenei prin distilare folosind raţional nivelul de temperaturi şi presiuni stabilit pentru demetanizare.

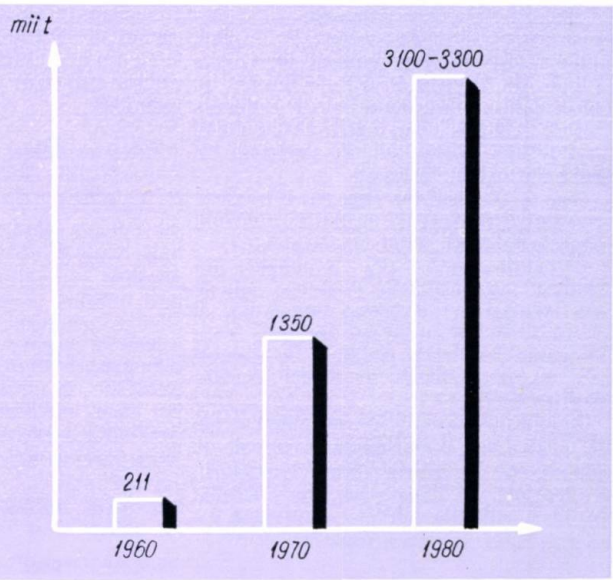


Dinamica producţiei industriale şi a industriei chimice în U.R.S.S. în perioada 1960—1980.

Dinamica producţiei de îngrăşăminte minerale în U.R.S.S., milioane t unităţi convenţionale.



Dinamica producției de rășini sintetice și materiale plastice în U.R.S.S., mii t.



Dinamica producției de fibre artificiale și sintetice, mii t.

invenții

Procedeu de separare și purificare a benzenului din amestecuri de hidrocarburi

Invenție R.P.R. nr. 40958

Pentru separarea benzenului din fracțiuni de benzină sau din gazele sau condensatele rezultate la cocsificarea cărbunilor se folosesc pe scară industrială diverse procedee. Unele dintre ele comportă distilarea fracționată, altele sînt procedee de adsorbție, de desorbție sau procedee de distilare azeotropă. Aceste procedee comportă operații relativ numeroase de fracționare inițială sau finală.

Conform noului procedeu realizat de prof. V. Vîntu și conf. D. Săndulescu, separarea benzenului se face prin contactarea amestecului de hidrocarburi cu un agent de cristalizare extractivă în sistem lichid-solid sau gaz-solid. Acest sistem duce la combinații cristaline interstițiale, din care benzenul separat se obține prin simplă încălzire. Ca agent de cristalizare extractivă se folosesc compuși aminați ai cianurii de nichel, de preferință cian-metil-aminatul de nichel.

Se dă un exemplu de aplicare a noului procedeu, în care la început se prepară cian-metil-aminatul de nichel. Se tratează o soluție de 280 g $NiSO_4 . 7H_2O$ în 1 100—1 200 ml apă cu o soluție de 130 g KCN în circa 700 ml apă; rezultă o suspensie de $Ni(CN)_2$ în apă, la care se adaugă 80 g benzen, după care se introduc 130—150 g soluție 33% de $CH_3—HN_2$, sub agitare puternică la temperatura ambiantă; după 2—3 ore se oprește agitarea și se filtrează. Se obține astfel un precipitat albastru de $Ni(CN)_2CH_3.NH_2.C_6H_6$, care are un conținut de 25—35% benzen, după condițiile de contactare. Precipitatul este distilat uscat la 80—120°C, într-un aparat obișnuit; rezultă circa 250 g $Ni(CN)_2CH_3.NH_2$. Urmează apoi separarea benzenului. Într-un vas închis se agită 1 l de benzină parafinoasă conținînd circa 10% benzen cu circa 300 g cian-metil-aminat preparat după cum s-a arătat, proaspăt sau rezultat de la o separare anterioară. Adăugarea și separarea agentului de cristalizare se fac în trei porțiuni. Operația decurge la temperatura și la presiunea ambiantă. Precipitatul separat și reunit este distilat uscat. Benzenul recuperat reprezintă 90% din benzenul conținut în benzina folosită. El are indicele de refracție $n_D^{20} = 1{,}5001$ și punctul de congelare la + 5,5°C.

Noul procedeu are avantajul că poate fi aplicat pe fracțiuni largi de benzine cu diverse aromate; benzenul obținut este de puritate avansată și se folosește ca substanță solidă, stabilă și recuperabilă direct în stare solidă.

Amestec de detergenți de tip alchil-aril-sulfonat și alcooli secundari sulfatați « Alba »

Una dintre cele mai importante invenții din sectorul chimiei, realizată și aplicată în ultimii ani la noi în țară, este aceea a colectivului St. Anastasiu, de la Icechim, pentru stabilirea procesului tehnologic la fabricarea produsului cu acțiune detergentă cu denumirea comercială « Alba ».

Procedeul aplicat la Uzina petrochimică-Ploiești, cu o capacitate de 2 000 t/an substanță activă, permite, conform invenției, obținerea directă a unui amestec de alchil-aril-sulfonat de sodiu și alcooli secundari sulfatați din fracțiunile petrolifere sau de altă natură, care conțin benzen, alchil-benzeni și olefine cu 8—18 atomi de carbon, de exemplu fracțiuni de benzină-motorină de cracare termică cu p.f. 70—200°C.

Prin tratarea cu acid sulfuric la temperatură scăzută se realizează pe de o parte o alchilare a aromatelor, pe de altă parte o sulfatare a olefinelor. Din reacție rezultă două faze: o fază acidă care cuprinde cea mai mare parte din olefinele sulfatate și o fază de alchilat.

Produsele rezultate după prelucrarea celor două faze se amestecă în proporții corespunzătoare optimelor de sinergism ale efectului de spălare.

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Aliajele de niobiu-zirconiu s-au dovedit a fi noi materiale superconductoare, cele mai potrivite acestui scop avînd o compoziție de trei părți niobiu pentru o parte zirconiu. Acest aliaj este maleabil, are o rezistență mecanică bună și poate fi prelucrat în fire, bare, benzi sau alte forme, fără să-și piardă superconductivitatea. Firele de niobiu-zirconiu pot fi bobinate cu multă ușurință. La temperatura heliului lichid (−253°C), conductivitatea acestui aliaj este de 100 000 A/cm² într-un cîmp magnetic de intensitate medie. Pe baza unor numeroase determinări s-a ajuns la concluzia că aliajele de niobiu-zirconiu își păstrează proprietățile electrice și în cîmpuri magnetice de intensitate mult mai mare, fapt care va permite confecționarea de magneți superconductori, care vor înlocui electromagneții obișnuiți cu miez de fier, foarte voluminoși. Magneții superconductori nu au miez de fier și pot genera cîmpuri magnetice cu o intensitate de multe ori superioară electromagneților clasici. Folosirea magneților superconductori capabili să genereze cîmpuri magnetice cu o intensitate de 100 000 gauss în acceleratorii de particule ar reduce simțitor cheltuielile de exploatare a acestor instalații.

★

Pentru eliminarea tiofenului din hidrocarburile aromatice, acestea sînt tratate cu sodiu metalic dispersat într-un material inert, ca: nisipul, zgura de furnal sau carbonatul de sodiu, astfel încît concentrația sodiului în amestec să fie între 2 și 6%. În cazul benzenului, acesta este trecut în fază de vapori peste sodiu, iar vaporii rezultați sînt supuși condensării, rezultînd astfel un produs purificat, al cărui conținut în tiofen este sub o parte la un milion. În cazul unor instalații de mare capacitate, benzenul sau toluenul sînt purificate în fază de vapori, într-o coloană în care sodiul pe suport de carbonat de sodiu este menținut în suspensie de curentul de vapori, timpul de contact variind între 2 și 6 s. Pentru purificarea naftalinei, i se adaugă acesteia — în stare lichidă — sodiul metalic sub o agitare energică, care asigură o emulsionare cît mai omogenă în întreaga masă.

★

Benzenul a constituit pînă acum principala bază de materii prime pentru producerea fenolului pe scară industrială. Punerea la dispoziție însă de către industria petrochimică a unor cantități foarte mari de toluen, la un preț de cost mult mai redus și fără posibilități de desfacere corespunzătoare, a determinat inițierea unor cercetări pentru obținerea fenolului din această materie primă prin intermediul acidului benzoic. Oxidarea catalitică a toluenului la acid benzoic cu ajutorul aerului este bine cunoscută, așa încît lucrările recente s-au axat pe descompunerea acidului benzoic în fenol și bioxid de carbon. În acest scop se folosește drept catalizator un metal greu, rezultate foarte bune obținîndu-se cu ajutorul sărurilor de cupru. Dacă se încălzește benzoatul de cupru II într-o serie de solvenți printre care figurează și acidul benzoic, la temperaturi între 200 și 240°C, barbotînd în topitură aer și vapori de apă, rezultă ca produse principale de descompunere fenolul și bioxidul de carbon. Folosirea acidului benzoic drept solvent pe de o parte permite, datorită punctului ridicat de fierbere al acestuia, ca reacția să decurgă la presiunea atmosferică, iar pe de altă parte constituie o sursă continuă de materie primă pentru regenerarea benzoatului de cupru, pe măsură ce acesta se descompune. Ținînd seama de randamentele de peste 90% obținute la oxidarea catalitică a toluenului la acid benzoic cu ajutorul metalelor grele folosite drept catalizatori și de trecerea acidului benzoic în fenol cu un randament de 90% în condițiile arătate, se realizează de fapt o conversie a toluenului în fenol cu un randament de peste 80%, folosind în afară de toluen numai aer și abur. Reacțiile după care are loc trecerea acidului benzoic în fenol sînt următoarele:

1) reacția de descompunere termică a benzoatului de cupru II cu formare de benzoat de cupru I și acid benzoilsalicilic:

$$2Cu(C_6H_5-CO_2)_2 \longrightarrow C_6H_5-COO-C_6H_4-COOH + 2Cu(C_6H_5-CO_2);$$

2) reacția de regenerare a benzoatului de cupru II;

$$2Cu(C_6H_5-CO_2) + 2C_6H_5-COOH + 1/2O_2 \longrightarrow 2Cu(C_6H_5-CO_2)_2 + H_2O;$$

3) reacția de hidroliză a acidului benzoilsalicilic cu formare de acid salicilic și acid benzoic:

$$C_6H_5-COO-C_6H_4COOH + H_2O \longrightarrow C_6H_4(OH)COOH + C_6H_5-COOH;$$

4) reacția de decarboxilare a acidului salicilic:

$$C_6H_4(OH)COOH \longrightarrow C_6H_5-OH + CO_2.$$

Prezența tuturor acestor faze intermediare a fost identificată cu prilejul studiilor efectuate asupra cineticii reacțiilor. Ca promotor în reacții s-au folosit, cu rezultate bune, săruri de cobalt, magneziu, sodiu sau bariu. Prezența cobaltului mărește viteza de reacție cu aproximativ 60%, însă favorizează în același timp și creșterea cantității de gudroane. Adăugarea de benzoat de sodiu și de potasiu are ca efect principal creșterea randamentelor reacției de decarboxilare. Prezența benzoatului de magneziu are ca efect reducerea simțitoare a formării gudroanelor, fără ca modul de acțiune a acestui ion să fie cunoscut.

Încercări similare de decarboxilare s-au făcut și cu acizii orto-, meta- și para-toluic, în condiții asemănătoare celor efectuate cu acidul benzoic, în vederea obținerii crezolilor corespunzători. Cu acest prilej s-a constatat că la crezolii rezultați grupările hidroxilice nu apar la aceiași atomi de carbon de care au aparținut grupările carboxilice. Astfel, la decarboxilarea acizilor orto- și para-toluic s-a obținut exclusiv metacrezol, în timp ce la decarboxilarea acidului meta-toluic s-a obținut un amestec de orto- și para-crezol. Aceste rezultate sînt explicate numai prin faptul că grupările hidroxilice se cuplează de nucleu în poziții adiacente celor de care au fost legate grupările carboxilice.

Lucrările de laborator efectuate în legătură cu decarboxilarea acidului benzoic au fost folosite la realizarea unei instalații industriale pentru obținerea fenolului pornind de la toluen.

★

Din seria poliamidelor alifatice liniare industrializate în ultimul deceniu, cea mai largă răspîndire o are nylonul 6, obținut prin polimerizarea caprolactamei, atît datorită prețului de cost al monomerului care este mai avantajos decît al altor monomeri, cît și utilizărilor largi pe care le prezintă acest polimer în industria fibrelor sintetice și a materialelor plastice. De aceea, cercetările efectuate în ultimii ani au fost axate mai mult pe simplificarea și ieftinirea procesului tehnologic de obținere a caprolactamei, decît pe lărgirea sortimentului de monomeri. Progresele realizate pe această linie s-au concretizat prin două noi procedee industriale, dintre care unul pornește de la ciclohexan și celălalt de la toluen. În primul procedeu ciclohexanul este supus nitrării, iar produsul rezultat este redus și dehidrogenat în prezența acidului borofosforic drept catalizator, obținîndu-se direct caprolactama. În cel de-al doilea

procedeu, toluenul este trecut în acid ciclohexan-carboxilic, care este supus unei nitrozări cu ajutorul acidului nitrosil-sulfuric în prezența acidului sulfuric, formîndu-se direct caprolactamă și bioxid de carbon. Aceste două procedee cuprind mult mai puține faze decît procedeele folosite pînă acum, și industrializarea lor a contribuit la scăderea prețului de vînzare a caprolactamei.

În ceea ce privește procesul de polimerizare al lactamelor — deși în ultimii ani a constituit obiectul unor cercetări largi — el nu a putut fi elucidat complet pînă acum.

Se consideră că acest proces constă dintr-o reacție de adiție la un ciclu lactamic deschis, datorită efectului combinat al apei și al grupelor acide. Spre deosebire de policondensarea aminoacizilor, această reacție nu este influențată de vreo îndepărtare însemnată a apei, întrucît cantitățile foarte mici de apă sînt folosite drept catalizatori. Operația de rupere a ciclurilor lactamice este o reacție de echilibru ușor de realizat în cazul în care numărul grupărilor metilenice este 6 sau 7 și mai greu cînd numărul acestora crește. Procesul de polimerizare al caprolactamei este o reacție de echilibru în care cantitatea de monomer rezidual variază în funcție de temperatură. La temperaturile obișnuite de polimerizare conținutul de monomer rezidual variază între 9 și 10%, identificîndu-se în acest reziduu mici cantități de dimeri și trimeri liniari și ciclici adiționați la caprolactama care modifică substanțial proprietățile polimerului și care sînt de obicei îndepărtați prin spălarea polimerului cu apă, urmată de o uscare a acestuia. Dacă lactama extrasă din apele de spălare se recuperează bine, randamentul la polimerizare atinge 95%. Cercetări recente efectuate pentru îndepărtarea acestor polimeri cu greutate moleculară mică au dus la concluzia că această operație poate fi condusă cu bune rezultate prin folosirea vidului înaintat și a vaporilor supraîncălziți la temperaturi înalte. Cu toate acestea, prin acest nou procedeu îndepărtarea nu este totală, datorită reversibilității reacției în condiții industriale, ea considerîndu-se bună cînd conținutul în monomer sau dimer este sub 2% din cantitatea de polimer obținută. Metodele de recuperare a monomerului și de îndepărtare a dimerilor și trimerilor cu ajutorul vidului înaintat sau al vaporilor supraîncălziți sînt mult mai economice decît extracția cu ajutorul apei.

Obținerea unui grad înalt de polimerizare se realizează în mod convenabil printr-un proces de postpolimerizare. După procesul obișnuit de polimerizare, dacă polimerul nu a fost stabilizat, prin încălzirea acestuia imediat sub punctul de topire (215°C) în cîteva ore se obține o creștere importantă a greutății moleculare.

★

Dintr-o trecere în revistă a progreselor realizate în ultimii ani în domeniul proceselor de oxidare a produselor organice în fază lichidă se desprind următoarele:

Oxidarea olefinelor sub acțiunea catalizatorilor pe bază de cupru și cobalt se extinde pentru obținerea aldehidelor sau cetonelor, în funcție de condițiile de lucru folosite. În ceea ce privește oxidarea parafinelor, cercetările s-au axat mai ales pe oxidarea *n*-parafinelor cu ajutorul acidului boric, în vederea obținerii alcoolilor grași corespunzători. Pe această cale s-au obținut produse de oxidare conținînd pînă la 60% alcool primar în fracțiunea alcoolică separată. Un alt procedeu pentru obținerea alcoolilor grași, în curs de industrializare, se bazează pe oxidarea derivaților de alchilaluminiu.

Oxidarea xilenilor și a altor dialchilbenzeni la acizii și esterii ftalici corespunzători continuă să se extindă din ce în ce mai mult în industrie. În acest sens a început construirea unei mari instalații de dimetiltereftalat pornind de la *p*-xilen.

O utilizare largă au căpătat bromurile metalice drept catalizatori ai alchilbenzenilor la acizi aromatici corespunzători; în acest scop s-au efectuat cercetări extinse pentru recuperarea și reciclarea catalizatorului, pentru eliminarea acidului formic din acidul acetic folosit ca solvent, pentru micșorarea tendinței de oxidare a acizilor alifatici folosiți ca solvenți și pentru îmbunătățirea randamentului de oxidare în produsul urmărit.

Alte cercetări au dus la punerea la punct a procedeului de obținere a acidului ftalic pornind de la *o*-xilen, prin oxidarea în două faze folosind aer și acid azotic.

S-a descoperit o nouă metodă pentru prepararea compușilor aromatici ai bismutului prin oxidarea cu aer a unui amestec de arilhidrazine — triclorură de bismut în prezența clorurii cuprice drept catalizator. Reacții similare au loc și cu derivați de arsen și stibiu.

Prin barbotare de aer într-un amestec de mercaptani aromatici și olefine reactive cu stirenul sau indenul la temperatura de 0°C, folosind ca solvent hidrocarburi, s-a constatat că se formează o nouă clasă de hidroperoxizi, conținînd sulf, de tipul $ArSCH_2CH(Ar)OOH$. Acești hidroperoxizi suferă un rearanjament la temperatura camerei, transformîndu-se în hidroxietil-sulfoxida corespunzătoare: $ArSOCH_2(Ar)OH$, fenomen care explică formarea sedimentelor și a gumelor în unele fracțiuni petroliere, din care mercaptanii nu au fost eliminați.

Printre agenții oxidanți care au început a fi extinși în procesele de oxidare a compușilor organici figurează hipocloritul și acidul azotic, precum și oxizii de azot. Hipocloritul s-a dovedit a fi un agent de oxidare eficace nu numai asupra grupărilor acetil legate de nuclee aromatice, ci și asupra celor legate de radicali alchilici. Printr-o reacție de acest gen, *p*-etilacetofenona poate fi oxidată la acid tereftalic. Cu acest prilej se produce și cloroform.

În ceea ce privește acidul azotic, acesta deschide o cale nouă de oxidare a olefinelor. Astfel, prin oxidarea *i*-butenei se formează acid α-hidroxibutiric, iar oxidarea toluenului clormetilat în două trepte, întîi la grupa clormetil și apoi la grupa metil, constituie o cale interesantă de obținere a acizilor ftalic și tereftalic.

S-au întreprins cercetări extinse pentru lămurirea mecanismelor de reacție a unor procese de oxidare binecunoscute. Astfel, în procesul de oxidare a toluenului la benzaldehidă în prezența clorurii cromice s-a izolat complexul $C_6H_5CH(OCrOHCl_2)_2$, iar la oxidarea compușilor organometalici cu apă oxigenată s-a constatat că se formează un hidroperoxid organometalic în care are loc un rearanjament al grupărilor alchilice de la metal la oxigen. Apa oxigenată a început să devină un agent de oxidare al alchilboranilor la alcooli. Tot cu ajutorul acestui agent de oxidare în alcool butilic terțiar ca solvent și în prezență de oxid de osmiu drept catalizator se obține etilenglicolul pornind de la etilenă.

Și în procesele de oxidare din chimia anorganică s-au obținut rezultate interesante. Astfel, prin oxidarea sulfului cu oxigen în mediu de amoniac lichid, sub presiune, la temperatura camerei, se formează un compus al cărui formulă brută este $4SO_2.5NH_3$, diferită de compușii care se obțin în reacția dintre amoniac și bioxid sau trioxid de sulf.

Punerea la punct a obținerii directe a sulfatului de amoniu prin oxidarea directă a bioxidului de sulf fără să se treacă ca fază intermediară prin acid sulfuric a permis realizarea unui nou procedeu industrial. În acest procedeu bioxidul de sulf provenit din prăjirea sulfurilor este absorbit într-un solvent organic, ca de exemplu fracțiuni de gudroane din cărbuni, și oxidat cu aer. Prin barbotare de amoniac se formează sulfat de amoniu, care se separă prin precipitare.

În ceea ce privește oxidarea amoniacului, aceasta s-a realizat tot cu ajutorul aerului în soluție de tetraclorură de carbon, în prezența oxidului cupros sau a sulfurii cuproase drept catalizator.

În prepararea apei oxigenate s-au obținut, de asemenea, rezultate extrem de interesante. Astfel, prin trecerea unui curent de apă saturată cu oxigen printr-un turn umplut cu o rășină redox, hidrochinon-formaldehidă, 80—100% din oxigenul dizolvat este convertit în apă oxigenată. Prin recircularea soluției, concentrația în apă oxigenată crește. Totuși rășina pe bază de hidrochinonă descompune apa oxigenată la un contact prea îndelungat, fapt pentru care s-au încercat rășini preparate cu alte chinone, care asigură apei oxigenate o stabilitate mai mare.

★

Pentru recuperarea acidului sulfuric și a hidroxidului de sodiu din soluțiile reziduale de sulfat de sodiu provenite de la fabricarea viscozei, în R. P. Ungară s-a pus la punct un procedeu electrolitic. Cu ajutorul acestui procedeu se recuperează 40% din cantitatea de acid și 60% din cantitatea de hidroxid folosită inițial; în paralel se obțin ca subproduse oxigen și hidrogen. Pentru electroliza sulfatului de sodiu se folosește o celulă cu catod de mercur din care sodiul se evacuează sub formă de amalgam. Randamentul de curent este de peste 90%.

Se obţin în acest fel produşi a căror putere de spălare prezintă zone de sinergism cu putere de spălare mai mare decît a dodecilbenzensulfonatului de sodiu şi respectiv a alcoolilor secundari sulfataţi singuri.

Amestecul acestor două tipuri de detergenţi în diferite proporţii duce la două tipuri de produs finit: unul livrat sub formă de granule, praf sau pastă, şi altul sub formă lichidă sau pastă.

Pentru primul, procentul este de 75—80% alchil-aril-sulfonaţi şi 20—25% alcooli secundari sulfataţi, şi pentru al doilea 70% alcooli secundari sulfataţi şi 30% alchil-aril-sulfonaţi.

În linii mari, procesul tehnologic este următorul:

Fracţiunea petroliferă corespunzătoare se tratează cu acid sulfuric. Se alchilează astfel aromatele şi se sulfonează majoritatea olefinelor prezente, rezultînd o fază acidă (gudron) care conţine în principal alcooli secundari sulfataţi şi alchilatul brut care conţine îndeosebi alchil-aromatele cu alchili lungi.

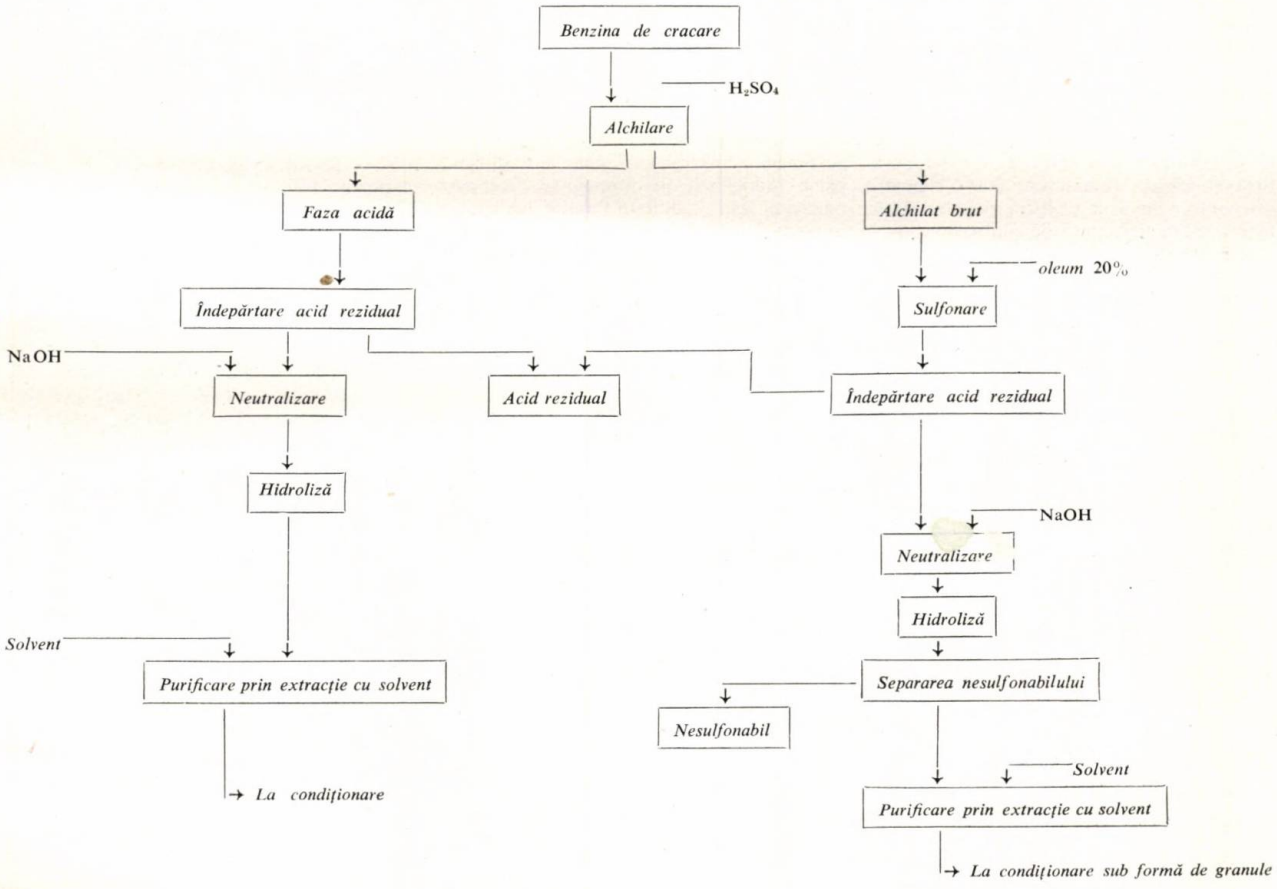
Faza acidă se separă de alchilatul brut şi se neutralizează cu alcalii, cu sau fără eliminarea acidului rezidual, prin diluare cu apă sau gheaţă, în funcţie de modul de condiţionare.

Alchilatul brut se tratează cu acid sulfuric oleum sau anhidridă sulfurică. Sulfonatul se neutralizează după ce în prealabil a fost sau nu diluat cu apă sau gheaţă, în funcţie de modul de condiţionare.

Produsele neutralizate se încălzesc în exces alcalin, dialchil-sulfaţii transformîndu-se astfel în monoalchil-sulfaţi.

Nesulfonabilul se îndepărtează prin decantare sau centrifugare, fie înainte de neutralizare, fie după hidroliza alcalină a dialchil-sulfaţilor; restul de nesulfonabil se elimină prin extracţie cu solvenţi.

Prin schema de mai jos se poate urmări noul procedeu tehnologic pentru obţinerea amestecului celor doi detergenţi: alchil-aril-sulfonaţi şi alcooli secundari sulfataţi, adică a detergentului «Alba».



Procedeu de purificare a urotropinei tehnice

Brevet U.R.S.S. nr. 135.493/1961 Cl. 12 p. 5

Urotropina tehnică cu puritatea de 97,5% conţine 1,7—2,5% umiditate, are o culoare gălbuie şi un miros neplăcut, datorită impurităţilor. Pentru simplificarea procedeului de purificare şi obţinerea unui produs de calitate superioară se indică spălarea urotropinei tehnice cu amoniac lichid, la circa 17 at. Se obţine o pulbere cristalină albă, fără miros, cu maximum 0,1% umiditate.

Procedeu de obţinere a 2-vinilpiridinei

Brevet U.R.S.S. nr. 135.488/1961 Cl. 12 p. 1_{01}

Pentru scurtarea procesului tehnologic, condensarea α-picolinei cu formaldehidă în soluţie apoasă se efectuează în autoclavă la circa 10 at; reacţia are loc în absenţa catalizatorilor, cu exces de α-picolină şi cu adăugare de *p*-formaldehidă pentru menţinerea concentraţiei constante de formaldehidă. α-piridil-etanolul obţinut este supus deshidratării după metode obişnuite. Randamentul este de 90% din cel teoretic faţă de α-picolină.

Procedeu de dezuleiere a leşiilor naftenice

Invenţie R.P.R. nr. 41 480

Procedeele cunoscute pentru îndepărtarea uleiului nesaponificabil şi a impurităţilor din leşiile naftenice folosesc în special separarea şi tratarea cu solvenţi sau distilarea.

Unul dintre procedee prevede transformarea naftenaţilor de sodiu în naftenaţi de calciu, care sînt apoi spălaţi cu benzină sau benzen, pentru îndepărtarea uleiului reţinut. Acest procedeu este dezavantajos, deoarece necesită transformarea naftenaţilor de sodiu în naftenaţi de calciu, iar folosirea solvenţilor este însoţită de pierderi, existînd şi pericolul de incendiu.

La procedeele bazate pe distilare, uleiul nesaponificabil se înlătură prin distilarea acizilor bruţi, în vid sau cu vapori de apă. Nici în acest caz rezultatele obţinute nu sînt satisfăcătoare, deoarece se produc în timpul distilării antrenări de acizi naftenici. Printr-un alt procedeu, leşiile naftenice neutralizate în fenolftaleină (pH = 8 — 10) cu acizi naftenici sînt încălzite într-un cuptor tubular sau într-un schimbător de căldură, la o temperatură suficientă (maximum 260°C) pentru evaporarea apei, a uleiului şi a fenolilor, fără a ataca naftenaţii de sodiu.

Amestecul de vapori-lichid este trecut din cuptor într-un separator care conţine o fracţiune petrolieră, la o temperatură de maximum 260°C. Naftenaţii de sodiu separaţi, după vaporizarea lichidului din separator, se tratează cu acid sulfuric, iar acizii naftenici rezultaţi se rafinează cu solvenţi lichizi, de exemplu propan, şi se distilă în vid.

Procedeul expus prezintă dezavantajul că reclamă o purificare ulterioară complicată, deoarece dezuleierea în cuptorul tubular şi în separator este nesatisfăcătoare.

După procedeul realizat de dr. ing. Ion Viorel R o b u, de la Uzina petrochimică — Ploieşti, antrenarea uleiului nesaponificabil volatil şi a impurităţilor se realizează prin diluarea adecvată a leşiilor naftenice cu un conţinut suficient de apă, pentru generarea cantităţii de vapori necesară vehiculării uleiului nesaponificabil, prin folosirea unei temperaturi mai ridicate, pînă la maximum 400°C; acest fapt favorizează antrenarea, iar cocsarea este evitată datorită timpilor scurţi de reţinere a fluidului la temperaturile înalte din ţevile cuptorului, prin folosirea unor viteze mărite de trecere prin ţevile cuptorului; aceste viteze cresc de la intrare spre ieşire pe măsura vaporizării în echilibru şi a creşterii fazei gazoase, folosindu-se o presiune redusă în separatorul pentru separarea fazelor după ieşirea din cuptor. Astfel, presiunea din cuptorul tubular, a cărei valoare corespunde numai rezistenţelor de trecere, scade la cea din separator care lucrează la presiunea atmosferică sau subatmosferică, destindere care favorizează mai departe separarea netă a fazelor lichid-vapori.

Completarea îndepărtării impurităţilor de fenoli şi mercaptani, care sînt în bună parte hidrolizaţi în cuptor, se face prin aducerea leşiilor diluate înainte de intrarea în cuptor la pH 6 — 8, prin adaos de acizi minerali sau organici. S-a constatat în practică că prelucrarea leşiilor aduse la acest pH favorizează în mod deosebit îndepărtarea restului de impurităţi.

Într-un exemplu de aplicare a procedeului, leşiile naftenice, provenite de la rafinarea motorinei conţinînd 24% ulei nesaponificabil, sînt diluate la un conţinut de 80 % apă şi aduse la pH = 7, prin adaos de acid sulfuric tehnic. În continuare, leşiile sînt trecute printr-un cuptor tubular, cu viteze de 3 — 100 m/s, şi sînt încălzite la ieşire timp de 40 min pînă la 300°C. Amestecul lichid-vapori este trecut direct din cuptor în separatorul menţinut la presiunea atmosferică. Săpunul anhidru rezultat se dizolvă în apă şi se descompune cu acid sulfuric. Acizii naftenici rezultaţi după distilare sînt de culoare deschisă, au un conţinut de ulei nesaponificabil de 0,2% şi sînt lipsiţi de impurităţi.

În cazul cînd temperatura la ieşirea din cuptor a fost menţinută la 200 sau 160°C, conţinutul de ulei nesaponificabil devine de 1,9, respectiv 12,7%.

Într-un al doilea exemplu de aplicare a procedeului, leşiile naftenice provenite de la rafinarea uleiurilor minerale ,conţinînd 38% ulei nesaponificabil, sînt diluate la un conţinut de 90% apă şi aduse la un pH = 7,5, cu adaos de acid sulfuric tehnic. Apoi, leşiile sînt trecute printr-un cuptor tubular în condiţiile din primul exemplu, însă încălzirea la ieşirea din cuptor se face la 360°C. Amestecul lichid-vapori este trecut în separator la o presiune de 40 mm col. Hg. Acizii naftenici rezultaţi au culoare deschisă, un conţinut de ulei nesaponificabil de 0,2% şi sînt lipsiţi de impurităţi. Dacă temperatura la ieşirea din cuptor rămîne constantă, dar presiunea din separator se menţine la 160, 240 sau 760 mm col. Hg, conţinutul de ulei nesaponificabil creşte la 1,9, 4,8 şi respectiv 16,6%.

Avantajele noului procedeu sînt următoarele:

— permite tratarea avantajoasă a leşiilor de petrol lampant, motorină ori ulei mineral, separate sau în amestec, datorită variaţiilor largi ale condiţiilor de prelucrare;

— se pot obţine, fără altă purificare, acizi naftenici de orice tip, cu maximum 1% ulei nesaponificabil, cu un grad înaintat de dezodorizare şi de culoare deschisă;

— permite separarea vaporilor de lichid, fără folosirea unei băi de lichid;

— se înlătură operaţiile greoaie şi costisitoare.

DOCUMENTARE

Anorganică

Compuşi refractari

Tetrasiliciura şi hexasiliciura de bor sînt compuşi refractari care rezistă în atmosfere oxidante la temperatura de ~ 1 360°C, din cauza formării unei pelicule subţiri de compuşi B — Si — O rezistenţi.

Cei doi compuşi pot fi obţinuţi prin sinterizarea şi purificarea compusului de siliciu liber, după un procedeu brevetat, dar încă nepublicat. Siliciurile obţinute formează pulberi microcristaline de culoare neagră. Ele pot fi întrebuinţate în industria nucleară, în industria rachetelor şi în industria materialelor refractare.

03 — 1 — 014

Obţinerea borului foarte pur

După o metodă elaborată recent, borul elementar foarte pur, folosit pentru fabricarea semiconductoarelor, poate fi obţinut din acid boric.

Prin sinterizarea acidului boric cu cărbune se formează B_2O_3, care la temperatura de 700°C se transformă, în prezenţa carbonului, cu ajutorul clorului gazos, în BCl_3. Aceasta conţine, după răcire cu gheaţă uscată, ca impurităţi: Cl, $SiCl_4$ şi urme de Mg, Al, Ti, Fe, Cu şi Ca. BCl_3 se purifică prin distilare fracţionată într-o coloană cu 60 talere, la presiune normală, la ~ — 5°C, şi apoi se reduce, într-un tub de cuarţ, cu ajutorul hidrogenului, la 1 100 — 1 200°C. Borul se depune pe pereţii tubului, parţial sub formă cristalină şi parţial ca o masă amorfă. Cristalele conţin ca impurităţi 0,01% Si şi 0,00001% Mg, iar partea amorfă 0,0001% Si. Partea cea mai dificilă a metodei este topirea şi recristalizarea borului, din cauza reactivităţii acestuia cu materialele refractare obişnuite, la temperaturi de peste 2 000°C (borul are p.t. ~ 2 300°C). Problema a fost rezolvată prin folosirea creuzetelor şi vaselor confecţionate din azotură de bor (obţinută din BCl_3 şi NH_3). Borul purificat se obţine sub formă de bare policristaline. Proprietăţile mecanice ale borului obţinut depind de metoda de topire. La topire sub vid se obţin cristale cu proprietăţi mecanice foarte bune şi cu rezistenţă electrică joasă; cristalele obţinute prin folosirea unei atmosfere neutre (He sau argon) sînt poroase şi casante.

03 — 1 — 015

Fixarea deşeurilor radioactive în sticlă

Pentru obţinerea unor deşeuri radioactive stabile şi solide, uşor de manipulat şi de depozitat, acestea sînt transformate într-un produs similar sticlei.

La soluția concentrată cu acid azotic a deșeurilor se adaugă silice și borax. După evaporare, masa se încălzește pînă la incandescență roșie, cînd aceasta se sinterizează și apoi se topește. După răcire se obține o sticlă care conține 20—30% deșeuri radioactive.

Într-o stație-pilot se prelucrează șarje avînd o activitate de 1 000 curie.

03—1—016

Folosirea ultrasunetului în cercetarea metalurgică

Ultrasunetul este mult utilizat în cercetarea metalurgică pentru detectarea defectelor, a porozității, a caracteristicilor mecanice și la examinarea structurii. În acest scop se întrebuințează ultrasunetul avînd o frecvență de 1 000 000—50 000 000 de cicluri/s, care se propagă în metale sub formă de fascicule bine conturate, reflectate de discontinuități și de interfață, și în care proprietățile elastice ale metalelor sînt schimbate.

Prin aplicarea tehnicii ultrasonice se pot detecta fisuri în metale, avînd diametrul de 1 mm și o lungime de circa 3 mm.

03—1—017

Obținerea aluminiului din argilă sau șisturi

A fost pusă la punct pe scară semiindustrială obținerea aluminiului din argilă sau șisturi. Procesul tehnologic comportă trei faze, și anume: leșierea argilei cu acid sulfuric, separarea prin cristalizare a sulfatului de aluminiu de sulfatul de fier și transformarea sulfatului de aluminiu în alumină prin încălzirea și recuperarea trioxidului de sulf.

În prima fază se obține sulfat de aluminiu cu un conținut mai mic de 0,3% sulfat de fier. Reușita procesului tehnologic depinde de forma cristalelor de sulfat de aluminiu. Posibilitatea obținerii sulfatului de aluminiu din argilă a fost cunoscută de mult, însă nu s-au putut obține la evaporarea leșiei-mume decît cristale mici și buretoase, cu un conținut prea mare de fier. Prin noul procedeu tehnologic se obțin cristale mari și compacte, ușor separabile de sulfatul de fier, de o puritate suficient de mare. Cristalele au dimensiuni de 1,5—3,1 mm.

Prin recircularea trioxidului de sulf obținut la descompunerea termică a sulfatului de aluminiu, rentabilitatea procesului tehnologic este asigurată, iar alumina care se formează poate fi prelucrată în continuare la fabricarea aluminiului metalic.

Noul procedeu are o importanță economică deosebită pentru țările care nu posedă zăcăminte de bauxită.

03—1—018

Procedeu nou pentru obținerea magneziului metalic

După noul procedeu, amestecul de oxizi de calciu și de magneziu, obținut prin calcinarea dolomitei, se încălzește în vid cu ferosiliciu. În aceste condiții, magneziul metalic se volatilizează și se obține într-o stare foarte pură. Calcinarea dolomitei are loc într-un cuptor rotativ, iar oxizii obținuți la calcinare se amestecă cu ferosiliciul și apoi amestecul se brichetează.

03—1—019

Procedeu pentru prepararea hexafluorurii de uraniu

Minereul de uraniu îmbogățit în U_3O_8 și purificat în prealabil se macină și se pune în contact cu hidrogenul într-un vas de reacție în pat fluidizat, la temperatura de 530—640°C.

În cursul acestei operații U_3O_8 se transformă în UO_2 și majoritatea impurităților sulfuroase se transformă în hidrogen sulfurat și se elimină. Prin reacția bioxidului de uraniu cu acid fluorhidric anhidru în pat fluidizat se formează tetrafluorură de uraniu. Impuritățile prezente, ca vanadiul, molibdenul, siliciul și bismutul, fiind volatile, sînt eliminate.

Tetrafluorura de uraniu UF_4 se transformă în UF_6 într-un vas de reacție căptușit cu fluorură de calciu, cu ajutorul fluorului gazos. Operația se efectuează în pat fluidizat. Hexafluorura de uraniu, fiind volatilă, se culege într-un răcitor, pe cînd impuritățile, ca compușii de sodiu, de calciu, de magneziu și de fier, rămîn în vasul de reacție.

Produsul brut se purifică prin distilare fracționată.

UF_6 obținută conține 166 p.p.m. impurități față de 500 p.p.m., cît este admisibil.

03—1—020

Noi ierbicide pentru legumicultură

În cursul unor experiențe efectuate în ultimul timp, o serie de produși chimici au arătat calități promițătoare ierbicide pentru legumicultură. Astfel, acidul 3-amino-2,5-diclorbenzoic (Amibon), condiționat ca sare de amină, aplicat înainte de răsărire, a dat bune rezultate în culturile de morcovi, de mazăre și de fasole soia; sub formă granulată, este activ în culturile de piper, de cartofi și de plante ornamentale, la o doză de 3,5—9,0 kg/ha.

Dimetil-2,3,4,6-tetraclortereftalatul (Dacthal) pare indicat în plivitul chimic al culturilor de ceapă, piper, roșii și fasole soia, aplicat înainte de răsărire, la o doză de 13 kg/ha.

N-(3,4-diclorfenil)-metil-acrilamida, aplicată după răsărire, a arătat proprietăți ierbicide deosebite în culturile de morcovi și țelină. 03—6—02

Consumul de piretru în creștere

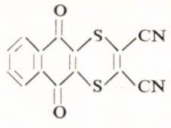
Problema rezistenței manifestate de insecte față de unele dintre insecticidele de sinteză apărute după anul 1939, ca și problema reziduurilor toxice de pe plantele tratate, au dus în ultimii ani la reintroducerea piretrului.

Se știe că piretrul este practic lipsit de toxicitate față de om și de animalele folositoare.

În anii 1959—1960 numai în Kenya producția de piretru a crescut cu 60%, iar pentru perioada 1960—1961 a fost estimată o producție de 10 300 t de pe cele 18 000 ha cultivate. Se prevede creșterea producției pînă la 14 000 t/an. 03—6—03

Un nou fungicid

Noul fungicid Delan, 1,4-ditioantrachinon-2,3-dinitril:



folosit singur sau combinat cu oxiclorură de cupru este foarte eficace contra ciupercilor dăunătoare în viticultură, pomicultură și horticultură. El este eficace și contra unor bacterii fitopatogene.

03—6—04

Folosirea energiei nucleare în agricultură

Există actualmente patru folosiri posibile ale energiei nucleare în agricultură, și anume: obținerea energiei electrice sau termice, conservarea alimentelor și furajelor prin iradiere, obținerea mutantelor artificiale cu anumite proprietăți și folosirea izotopilor în cercetarea agricolă. Primele două posibilități nu au deocamdată utilizări practice, deoarece generarea energiei nucleare este încă prea costisitoare în acest scop, iar încercările în vederea conservării cu razele generate de izotopi nu au dat rezultatele așteptate. Alimentele iradiate au un gust și un miros neplăcut și nu se știe deocamdată dacă alimentele iradiate nu sînt nocive.

O însemnătate foarte mare o are însă în agricultură obținerea diverselor mutante, formate sub influența razelor γ și a neutronilor. Se cercetează obținerea mutantelor artificiale rezistente la diverse insecte, ciuperci sau la schimbări de temperatură. Cu toate că majoritatea mutantelor artificiale nu sînt viabile, cele puține care supraviețuiesc pot avea proprietăți noi și foarte utile.

La folosirea izotopilor radioactivi au fost obținute rezultate foarte interesante și foarte importante din punct de vedere economic. Se menționează, de exemplu, găsirea unui îngrășămînt fosfatic pentru tutun, care este complet valorificat de plante; determinarea timpului celui mai potrivit pentru aplicarea îngrășămintelor sintetice și determinarea repartiției și prezenței insectofungicidelor în plante. 03—6—05

Combaterea insectelor rezistente la DDT

Rezistența insectelor contra DDT este cauzată de prezența unei enzime dehidroclorinază, care transformă în organism DDT în diclor-difeniletan netoxic. Printr-un adaos de *N*,*N*-di-*N*-butil-*p*-clorbenzen-sulfonamidă, care funcționează probabil ca inhibitor de enzime, DDT este activ și contra insectelor care au dobîndit o rezistență totală față de acest insecticid.

Organică

Obținerea aldehidei acetice din etilenă

A fost elaborată o metodă de obținere a aldehidei acetice prin oxidarea directă a etilenei, fie cu oxigen, într-o singură fază, fie cu aer, în două faze.

În ambele variante, etilena se oxidează într-o soluție apoasă, care conține clorură cuprică și clorură de paladiu. Folosind la oxidare aer, clorura cuprică se reduce la clorură cuproasă în prima fază. În faza a doua, clorura cuproasă se oxidează din nou la $CuCl_2$, cu ajutorul aerului.

În cazul folosirii oxigenului, oxidarea etilenei are loc în modul următor: etilena, oxigenul și gazele recirculate sînt introduse în partea inferioară a vasului de reacție, umplut cu soluție de catalizator, la o temperatură de peste 100°C din cauza unei suprapresiuni slabe. Căldura de reacție este absorbită prin evaporarea unei cantități mici de apă. Apa evaporată se completează continuu, pentru menținerea constantă a concentrației catalizatorului.

03-2-011

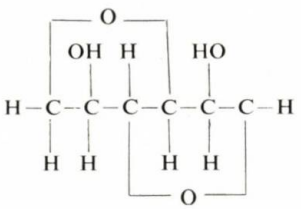
Obținerea anhidridei maleice din produse petrolifere

Anhidrida maleică poate fi obținută, după un nou procedeu, prin oxidarea catalitică a butenei cu aer, în fază gazoasă. O instalație lucrînd conform acestui procedeu și avînd o capacitate de 10 000 t/an anhidridă maleică a fost pusă în funcțiune. Pînă în prezent, pentru fabricarea anhidridei maleice se întrebuința benzen.

03-2-012

Izosorbida

Acest nou produs intermediar pentru industria chimică organică se obține prin deshidratarea catalitică a sorbitolului și are următoarea formulă structurală:



Cele două grupe hidroxilice libere au reactivități variate, din cauza poziției lor diferite. Din acest motiv se pot obține atît mono- cît și di-derivați (eteri, esteri etc.). Eterii izosorbidei sînt lichizi, nevolatili, fiind rezistenți și la temperaturi joase.

Diesterii epoxidați ai izosorbidei cu acizii grași pot fi utilizați ca plastifianți pentru clorura de polivinil.

Distearatul de izosorbidă poate fi utilizat ca lubrifiant rezistent la temperaturi înalte.

Izosorbida poate fi utilizată la înlocuirea bisfenolului *A* în rășini epoxidice, prin reacția cu epiclorhidrina, rezultînd un compus care dă rășini epoxidice cu proprietăți deosebite. Poliesterii termostabili, cu puncte de topire înalte, puțin solubili în dizolvanți nepolari, pot fi obținuți, de asemenea, cu ajutorul izosorbidei. Aceștia pot fi folosiți ca produse intermediare pentru vopsele și lacuri. Monoesterii simpli ai izosorbidei cu acizii grași pot fi folosiți ca agenți tensioactivi.

03-2-013

Analitică

Determinarea titanului în oțel

Oțelul de analizat se dizolvă, după metode cunoscute, în mediu acid. Soluția se evaporă în prezența acidului sulfuric, pentru eliminarea acizilor azotic și clorhidric. Titanul se dizolvă apoi sub formă de complex anionic de fluorură. Această soluție, care conține pe lîngă titan, vanadiu, molibden, zirconiu etc., trece printr-o coloană umplută cu schimbătorul de ioni bazic Dowex 1, sub formă de sulfat. Titanul se eluează din coloană cu acid sulfuric 0,1 *n*, care conține 10% perhidrol sub formă de peroxo-disulfato-titan-diacid. Eluatul se evaporă pînă la sicitate pentru distrugerea apei oxigenate, iar reziduul uscat se calcinează pentru obținerea bioxidului de titan. Acesta se dizolvă într-o cantitate mică de acid fluorhidric, se evaporă pînă la sicitate, se dizolvă apoi în acid clorhidric *n* și ionii de fluor se maschează cu clorură de aluminiu. Soluția se ajustează la $pH = 3{,}8$ cu acetat de sodiu și se adaugă o soluție de acid ascorbic 5%, tamponată, de asemenea, la $pH = 3{,}8$.

Extincția soluției se măsoară în comparație cu apa distilată la 355 mμ.

03-3-01

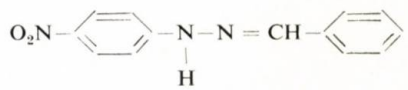
Întrebuințarea hidrazinei în iodometrie

Hidrazina, care este stabilă la acizi, poate fi întrebuințată în iodometrie în locul tiosulfatului. Pot fi obținute soluții standard de hidrazină prin dizolvarea clorhidratului de hidrazină pur în apă. La titrarea iodului se lucrează cu o soluție hidrazinică cu un conținut de bicarbonat de sodiu, la $pH = 7 \sim 7{,}4$. Punctul final al titrării se determină prin folosirea amidonului ca indicator sau, la titrări potențiometrice, după metoda « dead stop ».

03-3-02

Un nou indicator pentru intervalul de $pH = 11-12$

O soluție acetonică a sării de potasiu a benzaldehid-*p*-nitrofenilhidrazinei:



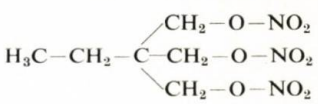
virează de la galben la roșu între $pH = 11{,}3-11{,}7$. Peste $pH = 11{,}7$ predomină culoarea roșie. Virarea poate fi bine observată adăugînd o picătură de soluție de 0,6% colorant la 150 ml apă.

03-3-03

Biochimie

Un nou medicament pentru dilatarea vaselor coronare

Esterul trinitro al 2-etil-2-hidroximetilpropan-1,3-diolului, denumit Ettriol trinitrat (ETTN), avînd formula:



are un efect de dilatare a vaselor coronare și este recomandat în tratamentul anginei pectorale. ETTN are p.t. = 51-52°C și formează cristale incolore și inodore.

03-5-010

O nouă sulfamidă cu efect prelungit

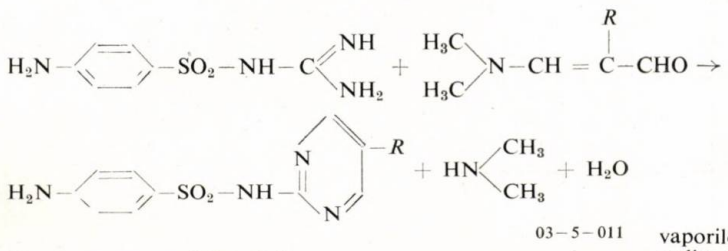
Noul produs 2-sulfanilamido-5-metoxi-pirimidina —

— este un medicament cu efect prelungit și se prezintă ca o pulbere cristalină incoloră, ușor solubilă în acizi și în alcalii. Din punct de vedere al eficacității, 2-sulfanilamido-5-metoxi-pirimidina este superioară sulfadiazinei, considerată pînă în prezent ca cea mai eficace sulfamidă cu efect prelungit.

Noul medicament a fost obținut prin condensarea sulfaguanidinei cu β-dimetilamino-α-metoxi-acroleină, în soluție etanolică, cu ajutorul sodiului metalic, respectiv al etilatului

de sodiu. În mod similar, folosind la condensare β-dimetilamino-acroleine substituite în poziţie α, se obţin 2-sulfanil-amido-pirimidine substituite în poziţia 5, dintre care unele sînt foarte eficace.

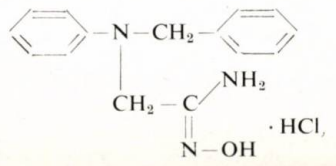
Reacţia de condensare are loc conform schemei:



03–5–011

Un nou compus antihistaminic

Noul compus 2-*n*-benzil-anilino-acetamid-oxima, denumit Febramine

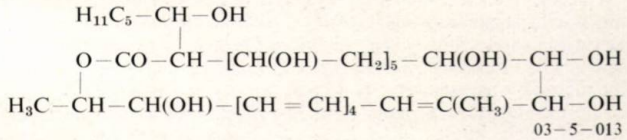


are o acţiune antihistaminică comparabilă cu cea a prometazinei însă fără nici o acţiune depresivă, fiind uşor stimulent. Acest medicament este recomandat pentru combaterea stărilor alergice cauzate de medicamente, alimente, înţepături de insecte, la edeme angioneurotice etc.

03–5–012

Compus antibiotic fungicid

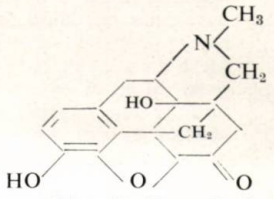
Din cultura microorganismului *Streptomices penticus* a fost izolat un compus fungicid polienic denumit lagosină. Acest compus este activ contra a 31 feluri de ciuperci patogene, în diluţie pînă la 4μ g/ml. Structura chimică a lagosinei este următoarea:



03–5–013

Un nou compus analgezic

Dihidroximorfinona –



– este un derivat semisintetic al morfinei, în care grupa de hidroxil alcoolică a fost înlocuită cu un oxigen, dubla legătură adiacentă a fost saturată prin hidrogenare şi la atomul C_{14} al nucleului hidrofenantrenic s-a adăugat o grupă hidroxilică.

Produsul este denumit Numorphan sau Oxymorphone. Numorphanul produce o analgezie puternică cu doze mai mici decît morfina şi are o acţiune mai rapidă. El este de 12–15 ori mai activ decît morfina şi are efecte secundare mai puţin pronunţate.

03–5–014

Macromolecule

Un nou plastifiant

A fost elaborată o metodă nouă pentru obţinerea esterilor glicolici ai acizilor naftenici, prin trecerea vaporilor de dicloretan printr-o topitură de naftenat de sodiu, la temperatura de 170–180°C. Reacţia are loc cu randamente bune, conform ecuaţiei:

$$2RCOONa + Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow RCOOCH_2CH_2OOCR + 2NaCl.$$

Consumul specific pentru 1 t plastifiant, denumit Anas, este de 1,1 t acizi naftenici bruţi, 0,15 t NaOH şi 0,2 t dicloretan.

Anas este un lichid uleios, slab gălbui, fără miros, cu p.t. = −55°C şi p.f. = 140–260°C, la o presiune de 5 mm col. Hg, avînd o greutate moleculară de 400–450 şi punctul de inflamare 180°C.

Noul plastifiant a fost încercat cu rezultate bune la înlocuirea uleiului de ricin şi a tricrezilfosfatului în nitrolacuri şi în clorura de polivinil.

03–4–013

Diverse

O nouă particulă elementară

Pe baza măsurătorilor efectuate în vederea determinării dimensiunilor protonului şi neutronului a fost dovedită recent existenţa a două particule elementare noi, şi anume a mezonilor ρ şi ω. După ce mezonul ρ a fost descoperit concomitent în mai multe laboratoare, pe baza fotografiilor executate cu ajutorul camerei cu bule, a fost descoperită recent şi mezonului ω.

Mezonul ω are o durată de existenţă de numai 10^{-22} s. El a fost detectat prin trimiterea unei raze de antiproton de 920 MeV – generată de un bevatron – printr-o cameră cu bule, umplută cu hidrogen lichefiat şi avînd o grosime de 1 800 mm. Antiprotonii reacţionează cu protonii din cameră, formîndu-se, într-o cantitate de 10% din antiprotonii reacţionaţi, cîte un pion pozitiv şi negativ şi un mezon ω. Acesta se dezintegrează imediat în cîte un pion pozitiv, negativ şi neutru.

Masa mezonului ω este de 1 540 ori mai mare decît a electronului.

03–7–07

RECENZII

I. Vasilescu: **Enzimele.** Editura Academiei R.P.R., 1961.

În industria medicamentelor, a antibioticelor, a materiilor grase, a pielăriei, alimentară şi în general în toate ramurile industriale care folosesc materii prime de natură vegetală sau animală intervin procese de natură biochimică pe care tehnicianul sau inginerul din domeniul respectiv de activitate trebuie să le cunoască. Problemele care urmează a fi rezolvate se referă la calitatea materiei prime, la condiţiile de conservare a acesteia pînă la intrarea în procesul de fabricaţie, la procesele tehnologice aplicate, la condiţiile de conservare şi ambalare a produselor finite, la valorificarea subproduselor şi a deşeurilor de fabricaţie şi la epurarea apelor reziduale.

Transformările biochimice care au loc sînt fie procese de respiraţie şi autoliză, fie transformări produse de dezvoltarea microorganismelor. Toate procesele biochimice sînt, după caz, utile sau dăunătoare, ele trebuind să fie controlate spre a fi suprimate sau dirijate. Toate fenomenele biochimice sînt catalizate de enzime. De aceea, cunoaşterea noţiunilor teoretice şi practice de enzimologie constituie o obligaţie pentru tehnicianul sau inginerul care lucrează în industria respectivă.

Publicarea în Editura Academiei R.P.R. a lucrării lui I. Vasilescu «Enzimele» vine să umple un gol care se resimţea în literatura respectivă de specialitate.

După ce prezintă importanţa teoretică şi practică a reacţiilor catalizate de enzime, autorul descrie în capitolul «*Chimia enzimelor*» următoarele probleme: natura chimică a enzimelor, clasificarea substanţelor proteice, compoziţia chimică a substanţelor proteice, proprietăţile fizicochimice ale aminoacizilor, structura substanţelor proteice şi analiza elementară a substanţelor proteice.

În capitolul «*Cinetica reacţiilor enzimatice*» sînt trecute în revistă două probleme cheie: «enzimele-catalizatori — noţiuni generale» şi «cinetica reacţiilor enzimatice».

Un capitol este rezervat termodinamicii reacţiilor enzimatice. În continuare, autorul prezintă clasificarea şi nomenclatura enzimelor.

După ce este redată biologia enzimelor, se face descrierea enzimelor mai importante şi reprezentative.

Reţinem în mod special capitolul «*Sisteme enzimatice*». Autorul prezintă în cadrul acestui capitol degradarea şi biosinteza hidraţilor de carbon, fermentaţia alcoolică, producerea glicerinei prin fermentaţie, fermentaţia lactică, glicoliza, oxidarea directă a glucozei, ciclul fotosintezei, degradarea şi biosinteza acizilor graşi.

Credem că legarea noţiunilor teoretice de practica industrială ar fi dat cărţii o valoare mai mare, ridicînd lucrarea mult deasupra nivelului unui tratat general de biochimie.

Analele romîno-sovietice — Chimie, nr. 2/1961

Seria Chimie a Analelor romîno-sovietice reflectă tot mai mult probleme de cea mai mare actualitate; numărul 2/1961 al acestei publicaţii cuprinde o bogată documentare tehnico-ştiinţifică.

S. P. Roghinski publică studiul «*Chimia semiconductorilor*». Autorul explică aplicarea mecanismelor proceselor fizico-electronice din semiconductori în domeniul chimiei, biochimiei şi biofizicii, cît şi în domeniul radiaţiilor sistemelor condensate. Se analizează perspectivele aplicării acestor mecanisme în domeniul polimerizării, al reacţiilor dintre radicalii liberi şi în chimia temperaturilor joase. D. I. Reabcikov şi E. A. Terantieva prezintă metode noi în separarea elementelor din pămînturile rare. Sînt redate o serie de metode de separare complet noi: aşa-numita metodă «uscată» bazată pe viteze diferite de deshidratare a clorurilor, metoda cu oxisulfonat şi altele.

Gh. Furnică şi M. Furnică prezintă interesante date experimentale asupra mecanismului actino-protecţiei medicamentoase.

La capitolul «Structura materiei» revista publică studiul «*Rezonanţa magnetică nucleară şi structura materiei*».

A. A. Berlin semnează articolul «*Sinteza şi caracteristicile polimerilor cu un sistem de legături conjugate*». Autorul se ocupă de polimerii care conţin nuclee aromatice legate între ele direct sau unite tot prin grupa de atomi care asigură continuitatea conjugării electronilor π.

Spectroscopia în infraroşu are un cîmp larg de aplicaţii în domeniul polimerilor, fiind utilizată ca atare în laboratoarele de cercetări şi uzinale. Ocupîndu-se de spectroscopia în infraroşu, S. Biller ajunge la următoarele concluzii: spectrul în infraroşu este în primul rînd un spectru molecular; toţi compuşii organici posedă între domeniul vizibil şi $\lambda = 20\mu$ un număr mare de benzi de absorbţie; unele dintre ele se pot descompune în structuri fine, ceea ce permite o analiză mult mai sigură. Metoda spectroscopică în infraroşu este aplicabilă în cazul cantităţilor foarte mici de substanţă; studiul în infraroşu se poate efectua cu substanţe în starea lor fizică existentă şi, pentru a avea o imagine clară asupra structurii moleculei, spectrul în infraroşu trebuie completat cu analiza în spectrul Raman.

Revista publică sub semnătura lui S. E. Bresler studiul «*Progrese în sinteza şi utilizarea răşinilor schimbătoare de ioni şi electroni*».

Pe lîngă cronica vieţii ştiinţifice care se referă la Simpozionul internaţional de chimie macromoleculară de la Moscova, în paginile revistei găsim un omagiu adus remarcabilului chimist rus N. S. Kurceakov cu prilejul împlinirii a 100 de ani de la naşterea sa.

Studii şi cercetări ştiinţifice, Seria chimie, nr. 2/1960

Academia Republicii Populare Romîne, Filiala Iaşi

Cu toată întîrzierea în apariţie, nr. 2/1960 este o nouă dovadă a muncii susţinute a colectivului ieşean.

În legătură cu problema introducerii antibioticelor şi chimioterapeuticelor în combaterea bolilor infecţioase şi a variabilităţii germenilor, revista publică articolul «*Revenirea patogenităţii unei variante de bacil Koch sub inducţie*», de acad. R. Cernătescu.

Studiul fizico-chimic al complecşilor se dezvoltă în prezent şi prin metode cromatografice pe hîrtie. Reţine atenţia în acest sens studiul lui S. Fişel şi D. Giurgiu privind «*Comportarea la cromatografierea pe hîrtie a fenoxiacetaţilor de* Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} *în prezenţa acidului fenoxiacetic, în sistemul butanol saturat cu apă*».

În ciclul «*Cercetări polarografice şi oscilografice în domeniul curenţilor micşti*», R. Ralea şi Gh. Burlacu prezintă nota II «*Asupra reacţiei la electrodul de mercur a ionului* CrO_4^{2-}, *în prezenţa ionului* S^{2-}».

Studiul distribuţiei elementelor rare şi disperse, care în ultimul timp a luat o dezvoltare deosebită, este redat în lucrarea semnată de colectivul compus din M. Savul, V. Ababi, C. Botez şi A. Movileanu «*Cercetări în legătură cu regularităţile de distribuţie geochimică a unor elemente şi minerale în R.P.R.*». M. Savul şi colaboratorii mai prezintă o comunicare privind «*Chimismul general al unor elemente din depozitele flişului marginal al Carpaţilor Orientali*».

În lucrarea «*Condensarea acenaftenchinonei cu p-aminofenol*», I. Matei şi colaboratorii demonstrează că în prezenţa sărurilor metalice $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $NiCl_2$ $CoCl_2$ condensarea acenaftenchinonei cu *p*-aminofenol are loc cu totul diferit decît în absenţa acestora.

Prin «*Condensarea acidului 2-metil şi 2,4-dimetil-amigdalic cu fenol, cu cei trei crezoli şi cu o-xilenol*», B. Arxentiev şi colaboratorii au preparat o serie de lactone ale acizilor 2-hidroxidiarilacetici, avînd substituenţi în poziţiile 2′ şi 4′, precum şi cîţiva acizi rezultaţi în urma substituţiei în poziţie para.

Într-o altă lucrare, B. Arxentiev şi colaboratorii au studiat «*Reacţiile de*

nitrare a 2,3-*difenil-cumaronei şi* 6-*metil*-2,3-*difenilcumaronei*».

L. Măndăşescu şi colaboratorii prezintă «*Studiul reactivităţii grupărilor metil din* 2-*metil-chinoxalonă şi* 2-*metil-chinazolonă*». De asemenea, se pune în evidenţă reactivitatea grupei metil din 2-metil-benzodiazină prin reacţia de condensare cu o serie de aldehide aromatice şi alifatice.

C. H. Budeanu publică concluziile referitoare la «*Obţinerea coloranţilor pentru materiale plastice pornind de la diazotarea* p-*aminoacetofenonei şi cuplarea sării de diazoniu respective cu* p-, o- *şi* m-*crezol*, 3,4-, 2,4-, 3,5-*dimetilfenol*, *timol*, *izotimol*, *engenol*, o- *şi* m- *nitrofenol*, m-*aminofenol*, *acid salicilic şi acid* p-*aminosalicilic*».

M. Dima şi colaboratorii publică comunicarea «*Metodă rapidă pentru determinarea capacităţii de schimb a schimbătorilor de ioni*».

Revista se încheie cu o rubrică de recenzii.

Freidlina R. H., Karapetian S. A.: **Telomerizarea şi materiale sintetice noi,** Editura Academiei de Stat, U.R.S.S., Moscova, 1961.

Cartea prezintă o nouă metodă de obţinere a materialelor sintetice cu ajutorul reacţiei de telomerizare. Această reacţie permite obţinerea, din substanţe naturale şi gaze industriale, a compuşilor intermediari pentru producţia de noi fibre sintetice, materiale plastice etc.

Autorii nu se limitează numai la expunerea metodelor de obţinere şi a proprietăţilor materialelor sintetice, ci arată şi natura chimică şi legăturile multiple ale acestor metode şi materiale noi cu alte metode şi materiale. Sînt expuse pe larg obţinerea şi proprietăţile fizico-chimice ale noii fibre sintetice — enantul — care posedă o serie de calităţi superioare capronului şi nylonului.

Cartea se adresează atît elevilor şcolilor medii, cît şi cadrelor medii din industria materialelor plastice şi a fibrelor sintetice.

Palm N. A.: **Structura şi reactivitatea combinaţiilor organice (reguli cantitative),** *Uspehi himii, vol. 30, 1961, nr. 9, pag. 1069—1123.* Autorul prezintă, în mod sistematic, principalele progrese realizate în dezvoltarea teoriei cantitative a variaţiei reactivităţii combinaţiilor organice în funcţie de structura lor şi de natura solventului.

Se examinează regula variaţiei liniare a modificărilor energiei libere, principiile de bază ale influenţei factorilor de structură asupra reactivităţii, constantele de inducţie ale substituenţilor, problema universalităţii acestor constante şi se prezintă unele consideraţii asupra influenţei hiperconjugării şi a conjugării legăturilor π.

Autorul discută, de asemenea, unele relaţii cantitative ale variaţiei reactivităţii în funcţie de natura solventului, face anumite consideraţii asupra energiei libere ca unică măsură universală a reactivităţii şi subliniază aplicaţiile practice ale ecuaţiilor liniare de corelare.

Orlovski S. T., Kiş P. P.: **Determinarea fotometrică a indiului cu galeină,** *Ukrainskii himiceskii jurnal, vol. 27, 1961, nr. 5, pag. 687—692.* S-a studiat reacţia indiului cu galeina (4,5-dioxi-fluoresceina), influenţa *p*H-ului asupra complexării şi s-a găsit că *p*H-ul optim de complexare este de 3,5—4,0. S-a stabilit compoziţia complexului, raportul molar între indiu şi galeină, coeficientul molar de absorbţie (12 191 la *p*H = 4,0) şi maximul de absorbţie al complexului (λ = 534 mμ).

S-a studiat influenţa Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Al şi Ca asupra determinării fotometrice a indiului cu galeină. Soluţiile combinaţiilor indiului cu galeina se supun legii Lambert-Beer în domeniul concentraţiilor de 4—50 γ/ml.

Pogosov Iu. L., Rogovin Z. A.: **Progrese în domeniul sintezei polizaharidelor,** *Uspehi himii, vol. 30, 1961, nr. 10, pag. 1215—1236.* Autorii prezintă o trecere în revistă a progreselor recente în domeniul sintezei polizaharidelor macromoleculare din diferite monoze sau polioze inferioare.

Se descriu cele două grupe principale de obţinere a polizaharidelor sintetice prin policondensarea în soluţie, în vid, în fază solidă, în prezenţă de deshidratanţi şi catalizatori şi prin transformarea ciclurilor în polimeri liniari. Se prezintă, de asemenea, noi metode de cercetare a polizaharidelor sintetice şi principalele lor domenii de utilizare.

Korotkov A. A., Rakova G. V.: **Copolimerizarea izoprenului şi stirenului cu butil-litiu,** *Visokomolekuliarnie soedinenia, 1961, nr. 10, pag. 1482—1490.* Copolimerizarea izoprenului şi stirenului în prezenţă de butil-litiu a fost studiată în benzen la 30°C, concentraţia catalizatorului fiind de 0,004 moli/l, iar cea a monomerilor 2 moli/l.

Influenţa amestecului iniţial de monomeri asupra compoziţiei copolimerului este redată de ecuaţia lui Wall:

$$\log A/A_0 = \alpha \log B/B_0,$$

în care:

A_0 şi B_0 reprezintă concentraţiile iniţiale ale monomerilor;

A şi B — concentraţiile lor în momentul σ.

Ca şi în cazul sistemelor izoprenbutadienă şi butadienă-stiren, se observă aici o «inversare a activităţii» monomerilor, adică în cazul copolimerizării izoprenului şi stirenului prima componentă este mai activă, pe cînd la o polimerizare separată, stirenul este mai activ decît izoprenul.

Bîkov A. N.: **Sinteza şi studiul unor poliamide colorate,** *Visokomolekuliarnie soedinenia, 1961, nr. 9, pag. 1307—1310.* Obţinerea directă a substanţelor macromoleculare colorate în diferite culori, evitînd procesul de vopsire cu diferiţi pigmenţi, prezintă o deosebită importanţă practică şi teoretică. O astfel de sinteză se realizează prin folosirea unei componente colorate în procesul de polimerizare sau policondensare.

În lucrarea citată, autorul descrie sinteza şi proprietăţile unor poliamide colorate, obţinute fie prin policondensarea unor acizi alifatici dicarboxilici necoloraţi cu diamine colorate, fie prin policondensarea unor acizi dicarboxilici coloraţi (acizi azobenzendicarboxilici) cu diamine alifatice necolorate.

Bresler S. E., Moseviţki M. I., Poddubnîi I. I., Shi-Guan-i: **Influenţa structurii componentei organice a aluminiului din catalizatorul complex asupra caracterului polimerizării izoprenului,** *Visokomolekuliarnie soedinenia, 1961, nr. 10, pag. 1591—1597.* Studiind influenţa structurii componentei organice a aluminiului dintr-un catalizator complex asupra caracterului de polimerizare a izoprenului, autorii au stabilit că activitatea sistemului β-$TiCl_3$-Al (izo-C_4H_9)$_3$ este de aproximativ zece ori mai mare decît cea a sistemului β-$TiCl_3$-AlCl(izo-C_4H_9)$_2$. Prin aceasta ei au reuşit să demonstreze, totodată, că componenta organică a aluminiului face parte integrantă din centrul activ şi participă direct la creşterea lanţului polimer.

Devirţ E. I., Novikov A. S.: **Oxidarea cauciucurilor butadien-nitrilice,** *Visokomolekuliarnie soedinenia, 1961, nr. 10, pag. 1441—1445.* La studiul inhibării procesului de oxidare a cauciucurilor butadien-nitrilice SKN-18, SKN-26 şi SKN-40 pe o instalaţie de oxidare de dimensiuni foarte reduse, la diferite temperaturi, s-a stabilit că viteza de oxidare a acestor cauciucuri este determinată, mai ales, de conţinutul de grupe nitrilice. Odată cu creşterea conţinutului acestor grupe în polimer, viteza de oxidare descreşte.

În toate etapele oxidării cauciucurilor SKN-26 şi SKN-40 procesul predominant îl constituie structurarea, pe cînd în cazul cauciucului SKN-18, la început predomină procesul de destrucţie, iar ulterior procesul de structurare.

Moiseev V. D., Neiman M. B.: **Greutatea moleculară, numărul de legături duble şi mecanismul destrucţiei termice a polimerilor vinilici,** *Visokomolekuliarnie soedinenia, 1961, nr. 9, pag. 1383—1385.* Destrucţia termică a polimerilor vinilici este un proces radicalic înlănţuit, care constă în reacţii de iniţiere, depolimerizare, izomerizare şi transfer de lanţ.

Pe baza datelor experimentale, autorii au dedus o serie de formule care permit determinarea valorilor absolute ale vitezelor acestor procese pentru polimerii vinilici.

În produsele uşoare de destrucţie termică a acestor polimeri, cantităţile molare de olefine şi parafine sînt egale.

Petukov B. V., Terehova G. M.: **Influenţa catalizatorilor de poliesterificare asupra reacţiilor secundare care au loc la sinteza lavsanului (polietilentereftalat),** *Himiceskie volokna, 1961, nr. 5, pag. 24—27.* Catalizatorul obişnuit pentru reacţia de reesterificare a dimetiltereftalatului în diglicoltereftalat şi de policondensare a acestuia este acetatul de zinc.

După cercetările autorilor, acest catalizator prezintă însă dezavantajul de a cataliza şi unele reacţii secundare nedorite, cum ar fi deshidratarea etilenglicolului, destrucţia termică a dimetiltereftalatului, destrucţia termooxidantă a polimerului etc. De aceea, se propun alţi catalizatori care se comportă mult mai bine din acest punct de vedere, şi anume combinaţiile manganului şi ale cobaltului.

Malkina N. I., Kazarnovski S. N.: **Sinteza acidului cianuric din uree,** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 7, pag. 1583—1587.* Articolul prezintă un studiu al mecanismului de formare a acidului cianuric din uree, încălzită la presiune atmosferică între 132 şi 250°C. În prima fază se formează, la 190°C şi o durată a reacţiei de 60 min, cianatul de amoniu, care se descompune ulterior la acid cianic şi amoniac. Acidul cianic reacţionează cu ureea în exces, dînd biuretul (reacţie reversibilă). Acidul cianuric rezultă cu un randament de 63% din polimerizarea acidului cianic la 250°C timp de 15 min. El se purifică de produsele secundare de aminare (amelida şi amelina) prin tratare cu o soluţie de acid azotic 30%.

Gordinski V. Iu.: **Separarea sulfoclorurilor din amestecul reactant,** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 7, pag. 1625—1627.* S-a elaborat o nouă metodă de separare a sulfoclorurilor obţinute prin reacţia acidului clorsulfonic asupra compuşilor aromatici. Metoda se bazează pe descompunerea excesului de acid clorsulfonic cu ajutorul umidităţii aerului. Sulfoclorurile astfel obţinute prezintă o puritate satisfăcătoare şi pot fi utilizate sau depozitate, fără a necesita o purificare suplimentară. Metoda asigură un randament constant al sulfoclorurilor.

Materova E. A., Belinskaia F. A.: **Proprietăţile electrodice ale membranelor schimbătoare de ioni,** *Uspehi himii, vol. 30, 1961, nr. 7, pag. 914—931.* Articolul prezintă o trecere în revistă a studiilor privind teoria potenţialelor de membrană şi utilizarea membranelor ionitice pe bază de ioniţi minerali şi organici ca electrozi reversibili, cu menţiune specială pentru membranele din răşini schimbătoare de ioni, care prezintă perspectivele cele mai mari de utilizare practică.

Din categoria membranelor minerale s-au studiat muscovitul, fluoritul, montmorillonitul şi diverse argile. Membranele organice s-au preparat din colodiu, celuloză, proteine etc. Din seria membranelor pe bază de răşini sintetice, s-au studiat cele din amberlit, zeocarb, sulfofenol etc.

Determinarea activităţii sau concentraţiei în soluţii de electroliţi puri cu ajutorul membranelor electrodice se realizează prin patru metode: *a)* calculul cu ajutorul ecuaţiei teoretice; *b)* calculul cu ajutorul curbei-etalon; *c)* metoda titrării pînă la potenţialul zero al membranei şi *d)* titrarea potenţiometrică.

Mihailov G. P., Borisova T. I.: **Studiul relaxării moleculare în polimeri prin metoda dielectrică.** *Uspehi himii, vol. 30, 1961 nr. 7, pag. 895—913.* Articolul prezintă caracteristicile influenţei structurii macrocatenei polimerilor asupra relaxării moleculare, studiată cu ajutorul proprietăţilor dielectrice ale copolimerilor metacrilatului şi metilmetacrilatului de metil cu stirenul. În acelaşi mod s-a studiat relaxarea moleculară a polimerilor atactici şi izotactici pe bază de polimetilmetacrilat şi polistiren. De asemenea, se prezintă relaxarea de dipol a unor poliesteri complecşi cu nuclee aromatice în catenă şi influenţa structurii verigii monomere a macromoleculei asupra relaxării moleculare a polimerilor.

Pozin M. E., Kopilev B. A., Saitmagzimov A.: **Obţinerea superfosfatului din fosforitele de Kara-Tau prin metoda fără camere (din pulpa «neîngroşată»),** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 8, pag. 1653—1661.* Autorii prezintă rezultatele studiului asupra vitezei de uscare a pulpei obţinute la temperaturi variabile din fosforite de Kara-Tau în amestec cu returul şi asupra calităţii produsului obţinut.

La o uscare de 30 min la 90°C, gradul de descompunere al fosforitului atinge 96,8% la o umiditate remanentă de 6,36%. Pentru a evita pierderile de P_2O_5 asimilabil şi solubil în apă, în procesul de uscare nu este admisă supraîncălzirea masei şi se recomandă neutralizarea produsului finit după uscare.

Laskorin B. N., Smirnova N. M.: **Aprecierea comparativă a proprietăţilor fizico-chimice ale membranelor ionitice indigene şi străine,** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 6, pag. 1700—1709.* Autorii au determinat proprietăţile principale ale membranelor ionitice de fabricaţie indigenă şi din import în vederea aprecierii lor comparative.

Principalele caracteristici determinate au fost următoarele: gradul de gonflare, de absorbţie, de umiditate, rezistenţa la difuziune, microstructura, capacitatea de schimb, proprietăţile electrochimice şi selectivitatea. Autorii remarcă că membranele omogene nu sînt rezistente şi se utilizează, în special, în scopuri de cercetare. Diagramele inerte, de tipul ţesăturilor perclorvinilice, prezintă rezistenţă mecanică şi selectivitate ridicată, în special în soluţii diluate.

Zosimovici D. P., Kladmiţkaia K. B., Grişevici A. N.: **Obţinerea electrochimică a cadmiului de înaltă puritate,** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 8, pag. 1764—1769.* Pentru obţinerea cadmiului de înaltă puritate s-au studiat condiţiile rafinării electrolitice a cadmiului şi purificarea electrolitului de unele impurităţi metalice. Condiţiile optime de electroliză (densitatea de curent = 100 A/m², temperatura = 35°C, durata = 8 h) au permis obţinerea unui cadmiu cu conţinut minim de cupru şi plumb. Cuplarea rafinării electrolitice cu recristalizarea zonală sau distilarea în vid duce la obţinerea cadmiului de înaltă puritate (99,998%).

Rodjestvenski V. P., Ilina-Veselova M. V.: **Cinetica conversiei catalitice a amestecului de CH_4 şi H_2 cu vapori de apă,** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, 1961, nr. 8, pag. 1834—1841.* Autorii au studiat cinetica de conversie a amestecului de CH_4 şi H_2 (~ 1 : 1) în prezenţa catalizatorului indigen de nichel «GIAP-3». Experienţele au fost efectuate într-o instalaţie de laborator continuă la temperatura de 550-700°C, la un raport abur : amestec = = 2 : 1 în intervalul de viteze volumetrice de ~ 200—5 000 vol./vol. cataliz.h. S-au determinat energia de activare a procesului, unele date cu interes practic privind direcţia şi adîncimea de transformare a metanului în condiţiile date, precum şi compoziţia gazului convertit.

Iesniţki B. G. şi colab.: **Metodă îmbunătăţită de obţinere a 2-acetilaminotiazolului,** *Mediţinskaia promîşlennost, vol. 15, 1961, nr. 6, pag. 42.* 2-acetilamino-5-nitrotiazolul este un medicament trihomonacid de mare importanţă. Sinteza lui constă în nitrarea 2-acetilamino-tiazolului, pe care autorii îl prepară în condiţii industriale mai raţionale din materii prime nedeficitare, ieftine, accesibile şi stabile.

Metoda comportă acetilarea tioureei, care este apoi condensată cu dimerhidratul cloracetaldehidei. Avantajul mare al metodei constă în faptul că ea poate fi efectuată şi într-o singură fază, fără izolarea acetiltioureei.

Dacă la aceste avantaje se mai adaugă şi faptul că se evită manipularea 2-aminotiazolului, produs toxic şi insuficient de stabil, apare clară superioritatea tehnologică a procedeului.

Dogadkin B. A., Şerşnev V. A.: **Vulcanizarea cauciucurilor în prezenţa acceleratorilor organici,** *Uspehi himii, vol. 30, 1961, nr. 8, pag. 1013—1049.* Autorii prezintă o serie de date asupra vulcanizării cauciucului cu di- şi polisulfuri, mercaptobenztiazol, sulfonamide şi baze organice.

Se discută, de asemenea, structura şi activitatea acceleratorilor de vulcanizare, influenţa structurii cauciucului asupra capacităţii sale de vulcanizare, rolul activatorilor de vulcanizare, precum şi influenţa structurilor de vulcanizare asupra proprietăţilor statice, dinamice şi asupra oboselii vulcanizatelor.

Turchevici N. M.: **Sinteza pentabismolului,** *Mediţinskaia promîşlennost, vol. 15, 1961, nr. 6, pag. 24.* Derivaţii hidrosolubili de bismut sînt puţin stabili. Soluţiile lor apoase sînt supuse unui fenomen de hidroliză, formînd la stocare precipitate în fiole, care astfel devin inutilizabile.

În scopul evitării acestor neajunsuri, autorul cercetează şi sintetizează un produs denumit pentabismol, care prezintă o serie de avantaje. El este neutru din punct de vedere chimic, are o greutate moleculară mare şi, ca atare, este mult mai puţin toxic decît preparatele străine, este stabil în soluţii apoase şi posedă o eficacitate ridicată.

Sinteza se bazează pe dizolvarea citratului de bismut în soluţie apoasă de amoniac şi precipitarea pentabismolului cu alcool.

Dîhanov N. N., Korotkina I. I.: **Sinteza clorhidratului α-dietilamino-propiofenonei,** *Mediţinskaia promîşlennost, vol. 15, 1961, nr. 6, pag. 22.* Clorhidratul α-dietilamino-propiofenonei este un medicament anorexiant. Pentru studierea amănunţită a proprietăţilor biologice ale acestui produs autorii au realizat o sinteză simplă şi comodă a acestui medicament. Propiofenona a fost bromurată cu brom în dicloretan, produsul bromurat a fost tratat cu dietilamină în benzen, iar dietilamino-propiofenona a fost transformată în clorhidrat în acetat de etil cu acid clorhidric alcoolic.

S. I. Volfkovici: **Analiza fizico-chimică şi tehnologia îngrăşămintelor minerale.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 10/1961, p. 2133–2146.

Articolul prezintă pe baza unor exemple concrete importanţa analizei fizico-chimice în progresul tehnologiei îngrăşămintelor minerale. Analiza fizico-chimică permite stabilirea unor tehnologii noi pentru îngrăşămintele minerale, intensificarea proceselor existente, mărirea concentraţiei de elemente nutritive în îngrăşăminte, ameliorarea unor caracteristici fizico-chimice ale acestora (micşorarea higroscopicităţii, inflamabilităţii, aglomerării, mărirea sau micşorarea solubilităţii, a temperaturii de descompunere etc.).

Se acordă, de asemenea, o atenţie deosebită utilizării statisticii matematice la executarea experienţelor şi prelucrarea rezultatelor experimentale.

L. M. Zapolskaia, A. G. Bolşakov şi G. N. Gosiuk: **Variaţia chemosorbţiei bioxidului de carbon de către soluţiile amoniacale diluate în funcţie de factorii hidrodinamici şi adaosurile de săruri.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 10/1961, p. 2183–2187.

S-a determinat influenţa vitezei gazului şi a lichidului asupra procesului de chemosorbţie a bioxidului de carbon de către soluţii diluate de amoniac. Se prezintă relaţiile care leagă coeficienţii de absorbţie de aceste viteze. Experienţele au arătat că adaosurile de săruri (Na_2SO_4, NaCl) la soluţiile amoniacale nu influenţează aspectul general al variaţiei coeficienţilor de absorbţie în funcţie de diferiţi factori, dar micşorează valorile lor numerice pe măsura creşterii concentraţiei de sare.

N. N. Muraci, V. V. Krapuhin, F. S. Kulikov, V. N. Cerniaev şi L. G. Nehamkin: **Unele reguli ale extracţiei clorurii de germaniu.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 10/1961, p. 2188–2194.

Autorii au studiat solubilitatea unor compuşi ai germaniului în acid clorhidric, tensiunea vaporilor saturaţi ai $GeCl_4$ deasupra soluţiilor sale clorhidrice şi în hidrocarburi, gradul de extracţie al clorurii de germaniu şi relaţia dintre mărimile caracteristice ale acestui proces.

S-a efectuat, de asemenea, un studiu comparativ al extracţiei clorurilor de germaniu, arsen, stibiu, staniu şi seleniu în hidrocarburi şi s-au emis ipoteze cu privire la extractibilitatea diferită a acestor compuşi.

B. N. Ivanov-Emin, L. A. Niselson şi I. V. Petrusevici: **Sinteza şi purificarea bromurii şi iodurii de bor.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 11/1961, p. 2378–2384.

Autorii au studiat sinteza bromurii şi iodurii de bor din elemente şi purificarea acestor halogenuri prin rectificare. Se prezintă instalaţia de halogenare şi parametrii de lucru. Rectificarea halogenurilor de bor obţinute s-a efectuat în coloane cu talere şi grătar tip Oldershow cu indici de reflux de 5–20 şi o durată de circa 10 ore în cazul BBr_3 şi şase ore în cazul BJ_3.

S-au obţinut halogenurile respective cu o puritate satisfăcătoare (libere de $SiBr_4$, respectiv SiJ_4 şi SnJ_4) în limitele unei precizii analitice de 0,01%.

A. V. Lozovoi, D. L. Muselevici, T. M. Ravikovici, S. A. Seinavin, T. A. Titova şi V. F. Cerkasova: **Catalizatori de hidrogenare pe bază de alumino-silicaţi.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 10/1961, p. 2295–2302.

S-au preparat o serie de noi catalizatori de hidrogenare a distilatelor obţinute la prelucrarea cărbunilor şi gudroanelor. Catalizatorii constau din alumino-silicaţi, activaţi cu HF şi conţinînd adaosuri de oxizi şi sulfuri de Cr, Zn, Fe, Ni şi circa 1% W.

Aceşti catalizatori posedă o activitate ridicată în procesul de hidrogenare a gudronului de semicocs la 600 at şi 480–530°C şi sînt stabili în condiţiile regimului de lucru al instalaţiei. S-a făcut bilanţul de materiale al procesului şi s-au studiat compoziţia şi proprietăţile hidrocarburilor lichide şi gazoase obţinute. În seria celor dintîi predomină hidrocarburile aromatice, inclusiv fracţiunea C_6-C_8.

L. S. Gheţkin şi V. P. Savraev: **Sublimarea şi captarea seleniului şi arsenului în procesul de sulfatizare a prafurilor metalurgice.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 11/1961, p. 2398–2403.

Se expun rezultatele cercetărilor asupra vitezei procesului de distilare a seleniului şi arsenului şi asupra gradului lor de captare la sulfatizarea prafurilor metalurgice. Experienţele s-au efectuat într-o instalaţie de laborator cuprinzînd un granulator cu cupe, un cuptor de reacţie, un sistem de captare a prafului şi sublimatelor, şi utilaje auxiliare.

Experienţele au arătat că agregatul cel mai eficace pentru prelucrarea termică a granulelor – sub aspectul unei extracţii rapide şi cantitative a seleniului şi arsenului, al transferului caloric şi al menţinerii unei temperaturi de reacţie constante – este cuptorul cu strat fluidizat. Captarea eficace a distilatelor de seleniu şi arsen se face cu un sistem de captare a prafului avînd în faza finală un filtru electric umed. Şlamul colectat în aceste filtre serveşte ca materie primă pentru obţinerea seleniului.

S. D. Fridman şi V. A. Klevke: **Îngrăşăminte ureo-formaldehidice.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 10/1961, p. 2206–2216.

Lucrarea stabileşte parametrii experimentali pentru obţinerea îngrăşămintelor ureo-formaldehidice cu caracteristici agrochimice superioare. Reacţia de condensare s-a efectuat între soluţii apoase de uree şi o soluţie de formalină tehnică. Masa de reacţie s-a neutralizat şi filtrat, iar precipitatul s-a uscat la 70–80°C. S-a studiat influenţa următorilor factori asupra compoziţiei şi randamentului produşilor de condensare: *p*H-ul mediului, raportul molar uree-formaldehidă, temperatura reacţiei, durata reacţiei şi natura catalizatorului acid. S-au elaborat metodele de analiză corespunzătoare.

Pe baza rezultatelor experimentale s-a stabilit schema tehnologică a obţinerii îngrăşămintelor ureo-formaldehidice cu conţinut de azot lent asimilabil.

M. G. Menvelian, N. M. Grigorian, L. F. Penkova, G. O. Grigorian şi E. G. Apirina: **Studiul utilizării metasilicatului de calciu carbonatat la fabricarea elementelor galvanice uscate.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 11/1961, p. 2455–2459.

S-a studiat înlocuirea făinii de grîu şi a amidonului ca agenţi de îngroşare a electrolitului în elementele galvanice uscate prin metasilicatul de calciu carbonatat, obţinut în procesul de prelucrare com-

plexă a nefelin-sienitelor. Materialul se obține în stare fin dispersată, are o capacitate mare de absorbție a umidității și un pH = 8,5. Compoziția sa medie este următoarea: SiO_2 — 36,6%; CaO — 34,2%; H_2O — 2,0%; CO_2 — 26,9%; Na_2O — 0,4%.

Spre deosebire de făina de grîu și amidon, acest material nu este un adaos inert, ci favorizează neutralizarea acidului clorhidric existent în pastele-electrolit din sistemul Mn-Zn, ceea ce permite realizarea unui mediu mai puțin agresiv pentru electrodul de zinc.

Introducerea acestui nou agent de îngroșare a pastei-electrolit influențează în mod favorabil și prețul de cost al bateriilor uscate, fără a determina o complicare a tehnologiei de fabricare a electrolitului.

A. I. Iakubcik, V. N. Reih, B. I. Tihamirov și A. V. Pavlikova: **Influența hidrogenării asupra proprietăților polibutadienelor.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 11/1961, p. 2501—2507.

Autorii au cercetat produșii de hidrogenare a Na-polibutadienei și cis-1, 4-polibutadienei în stare pură și în amestecurile de cauciucuri.

Rezultatele studierii probelor de Na-polibutadienă hidrogenată, cu diferite grade de nesaturare, au arătat că, prin micșorarea gradului de nesaturare de circa două ori, valorile rezistenței la rupere și ale alungirii relative a vulcanizatelor ating un minimum; același lucru este valabil și pentru elasticitatea și permeabilitatea la gaze. Micșorarea gradului de nesaturare duce la creșterea durității, a rezistenței la îmbătrînire termică și la îngheț.

În cazul cis-1,4-polibutadienei s-a observat o micșorare a elasticității și o creștere bruscă a durității. Creșterea temperaturii de vitrifiere este legată de mărirea rigidității catenelor polimere.

V. D. Bezuglîi, și E. I. Novik: **Metoda polarografică de determinare a acidului tereftalic.** Zavodskaia laboratoria, nr. 5/1961, p. 544—545.

A fost elaborată o metodă polarografică cantitativă de determinare a acidului tereftalic. Acidul tereftalic se dozează într-o soluție de $(C_2H_5)_4NOH$, pe un fond de $CaCl_2$ sau $MgCl_2$. Eroarea maximă este circa 1,5%; durata determinării este 15—20 min.

A. I. Iakubcik, S. Ia. Grilines, B. I. Tihamirov și V. S. Purlova: **Aderența polietilenei la metale și cauciuc.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34,** nr. 11/1961, p. 2579—2581.

S-au experimentat diferite compoziții adezive pentru încleierea polietilenei cu alama, metalele alămuite și cauciuc pe bază de 1,4-polibutadienă hidrogenată. Experiențele au arătat că se pot obține încleieri avînd o rezistență la rupere de 100 kg/cm². În cazul încleierii polietilenei cu cauciucul are loc un proces de vulcanizare obișnuită, datorită prezenței sulfului și a grupărilor nesaturate în compoziția adezivă și în cauciuc.

Cleiul obținut se aplică fierbinte pe suprafețele respective și apoi se usucă pînă la formarea unei pelicule.

N. N. Kosenko: **Determinarea individuală a oxidului de etilenă și a oxidului de propilenă prezenți în amestec, pe cale polarografică.** Zavodskaia laboratoria, nr. 5/1961, p. 542—544.

S-a elaborat o metodă polarografică de dozare a oxidului de etilenă și a oxidului de propilenă prezenți în amestec, bazată pe transformarea oxizilor în aldehidele corespunzătoare, care se determină apoi polarografic într-o soluție de fond de LiOH 0,1 *n*. Drept microelectrod servește electrodul cu picătura de mercur, iar drept macroelectrod — electrodul de mercur.

Metoda se poate aplica amestecurilor în care conținutul oxidului de propilenă nu trece de 70%. Eroarea relativă a metodei este de ±4%, durata de efectuare a determinării 2—2,5 ore.

M. G. Milvidski și A. V. Berkova: **Relevarea neomogenității distribuției impurităților în monocristalele de siliciu.** Zavodskaia laboratoria, nr. 5/1961, p. 557—559.

S-a elaborat o metodă pentru punerea în evidență a distribuției impurităților în monocristalele de siliciu, bazată pe atacul anodic al cristalelor, metodă folosită și la trecerile de tip *p-n* în transistoare. Atacul anodic al monocristalelor de siliciu de tip electronic se face întîi într-un electrolit de compoziția HF: CH_3COOH = 1 : 1 urmat de o scurtă tratare cu soluție HF: HNO_3 = 1 : 4. Atacul anodic al cristalelor cu conductibilitate prin goluri se face printr-un electrolit analog, însă la o densitate de curent și o durată de atac mărite, urmat de tratare cu o soluție HF: HNO_3 = 8 : 1,5.

G. A. Butenko, E. M. Rodionova și V. P. Corj: **Determinarea fotocolorimetrică a arsenului în materiale feroase.** Zavodskaia laboratoria, nr. 7/1961, p. 808—810.

S-a studiat variația rezultatelor determinării arsenului în diferite materiale feroase, în funcție de condițiile de solubilizare a probei. În cazul dizolvării în apă regală a unor materiale cu un conținut ridicat de carbon legat, au loc pierderi de arsen datorită reducerii acestuia cu carbon, urmată de volatilizarea sub formă de $AsCl_3$. Se recomandă dizolvarea probelor în acid azotic, amestec de acid azotic și acid clorhidric (2 : 1) sau în acid sulfuric în prezență de permanganat de potasiu.

V. G. Hitrov și A. R. Rusanov: **Determinarea spectrografică rapidă a germaniului în minereuri oxidice de fier.** Zavodskaia laboratoria, nr. 7/1961, p. 849—851.

Proba de minereu se volatilizează în arc orizontal (curent alternativ), între electrozi de cupru. Arcul se stabilizează cu un curent de aer. Linia analitică a germaniului 2651,18 Å se compară cu etalonul. Metoda descrisă poate fi aplicată pentru conținuturi de germaniu în minereuri de 0,0003—0,01% și permite analizarea a 50—60 probe pe zi.

I. I. Turian și B. P. Jantalai: **Determinarea polarografică a caprolactamei în soluțiile industriale.** Zavodskaia laboratoria, nr. 10/1961, p. 1211—1214.

Metoda polarografică de determinare a caprolactamei constă în hidroliza prealabilă a acesteia cu formare de acid ε-aminocapronic, care prin reacție cu formaldehidă se trece în baza Schiff $CH_2{=}N(CH_2)_5COOH$, polarografic activă. Eroarea relativă a analizei nu trece de 3—5%. Sensibilitatea metodei se extinde pînă la 1 mg/l caprolactamă, ceea ce permite folosirea metodei la controlul calității purificării reziduurilor industriale.

I. A. Blium, I. T. Solovian și G. N. Sebalkova: **Folosirea coloranților arilmetanici în analiza anorganică.** Zavodskaia laboratoria, nr. 8/1961, p. 950.

Se propun metode precise de determinare fotocolorimetrică a stibiului cu cristal violet, a taliului (în prezență de Sb, Au, Hg, Fe) cu metilviolet și determinarea fluorometrică a indiului cu rodamin. Eroarea determinării este ±0,1 γ.

E. G. Daşevskaia: **Instalație de laborator pentru brichetarea probelor pulverulente.** Zavodskaia laboratoria, nr. 7/1961, p. 916—917.

Se descrie un aparat de brichetare de laborator pentru brichetarea probelor pulverulente care urmează să fie supuse analizei spectrale. Aparatul constă dintr-o presă hidraulică, o pompă cu plunger și un excentric; acționarea se face cu un motor electric. Se dă schema instalației care permite efectuarea unui număr de circa 30 probe pe oră.

V. A. Zincenko și S. I. Rudina: **Dozarea colorimetrică a titanului în aluminiu și magneziu cu folosirea dianti-**

pirilmetanului. Zavodskaia laboratoria, nr. 8/1961, p. 956.

Pentru determinarea $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}\%$ titan în metale pure se propune metoda colorimetrică cu diantipirilmetan. Metoda este mai precisă decît dozarea titanului cu H_2O_2. Se prezintă două variante — fără separarea prealabilă a titanului şi cu separarea lui pe colector — şi se descrie tehnica de determinare şi metodele de purificare a reactivilor.

E. A. Emelin şi G. P. Svistunova: **Dozarea anhidridei acetice în amestecurile acetilante.** Zavodskaia laboratoria, nr. 8/1961, p. 971.

Este stabilită metoda dozării anhidridei acetice în amestecurile acetilante, bazată pe reacţia anhidridei acetice cu anilina, urmată de dozarea potenţiometrică a excesului de anilină 0,6 *n* cu soluţie de $HClO_4$ în dioxan. Durata analizei este 40 min. Eroarea relativă medie: 0,8%.

I. Zîka: **Hidrochinona drept reactiv în titrare reductometrică.** Zavodskaia laboratoria, nr. 9/1961, p. 1075—1079.

S-a experimentat că hidrochinona este stabilă în soluţii apoase, iar în soluţii slab acide 0,0001 *n* rămîne nealterată timp de cîteva luni. Hidrochinona poate fi folosită cu succes la determinarea potenţiometrică sau polarimetrică a iodului, bromului, clorului, ferocianurilor, cromaţilor, vanadaţilor, iridiului, aurului, taliului, a sărurilor de cupru, argint etc.

I. P. Polîriannîi, V. P. Vladimirov, N. A. Miliutina şi G. I. Gnatişenko: **Relativ la problema prelucrării prafurilor de convertizor cu arsen.** Vestnik Akademii Nauk Kazahskoi S.S.R. Habarşişi, nr. 7/1961, p. 24—36.

S-au efectuat lucrări de laborator în vederea leşierii cu o soluţie de sulfură de sodiu a prafurilor de convertizor cu un conţinut de peste 17% As. S-au studiat: influenţa temperaturii, a duratei de leşiere, a raportului solid: lichid şi a concentraţiei soluţiei de sulfură de sodiu asupra gradului de solubilizare a arseniului.

S-a stabilit schema fluxului tehnologic care permite o extragere a arseniului de 94%.

N. I. Popova, R. N. Stukova şi V. P. Latîşev: **Studiul oxidării catalitice a propilenei.** Izvestia Sibirskovo Otdelenia Akademii Nauk, nr. 8/1961, p. 78—82.

S-a studiat oxidarea propilenei în acroleină pe catalizator de cupru. S-a stabilit că atunci cînd oxidarea decurge întîi omogen iar apoi heterogen, are loc o otrăvire reversibilă a catalizatorului de către produşii de oxidare. Valoarea şi caracterul otrăvirii catalizatorului de cupru sînt în funcţie de diametrul reactorului şi de viteza curentului de gaze.

E. M. Rosenblat şi H. Z. Braininа: **Determinarea microcantităţilor de zinc prin metoda polarografică cu amalgam.** Zavodskaia laboratoria, nr. 10/1961, p. 1197—1199.

Se expune metoda de determinare a microcantităţilor de zinc cu ajutorul polarografiei cu amalgam, cu concentrarea electrochimică prealabilă a metalului pe electrod. Sensibilitatea metodei permite studiul soluţiilor cu un conţinut de zinc pînă la $1 \cdot 10^{-8}$ moli.

Eroarea metodei, în cazul prezenţei simultane a unor cantităţi mari de ioni străini, nu trece de 20%.

Cărţi noi apărute

Miheeva L. M. şi Miheeva N. B.: **Izotopii radioactivi în chimia analitică.** Gozatomizdat.

Autorii examinează aspectele principale ale utilizării izotopilor radioactivi în chimia analitică: determinarea solubilităţii compuşilor cu solubilitate redusă, titrarea radiometrică, analiza prin metoda diluării cu izotopi, metodele fizice de analiză, precum şi analiza de radioactivare. Se acordă atenţie deosebită utilizării radioizotopilor la studiul proceselor de coprecipitare şi elaborarea metodelor gravimetrice de analiză.

Braines I. N.: **Similitudinea şi modelarea în tehnologia chimică şi petrochimică.** Gostoptehizdat.

Se expun bazele teoriei similitudinii proceselor hidromecanice, termice, de difuzie şi chimice. Se dau exemple de aplicare a acestei teorii şi a metodei de analiză a dimensiunilor în legătură cu studiul proceselor din tehnologia chimică şi petrochimică şi modelarea proceselor chimico-tehnologice.

Gorfaev M., Gherout V. şi Pliva I.: **Metodele de cercetare a uleiurilor eterice.** Editura Acad. de Ştiinţe a R. S. S. Kazahă.

În ultimii ani, chimia uleiurilor eterice a trecut într-o nouă fază de dezvoltare. A crescut mult numărul de compuşi individuali, separaţi din diverse uleiuri eterice, s-au precizat proprietăţile şi structura numeroşilor compuşi din seria terpenică, s-a dezvoltat mult chimia compuşilor sesquiterpenici şi a acizilor răşinoşi. Se prezintă o expunere sistematică a metodelor de cercetare a uleiurilor eterice, indicîndu-se procedeele moderne de analiză.

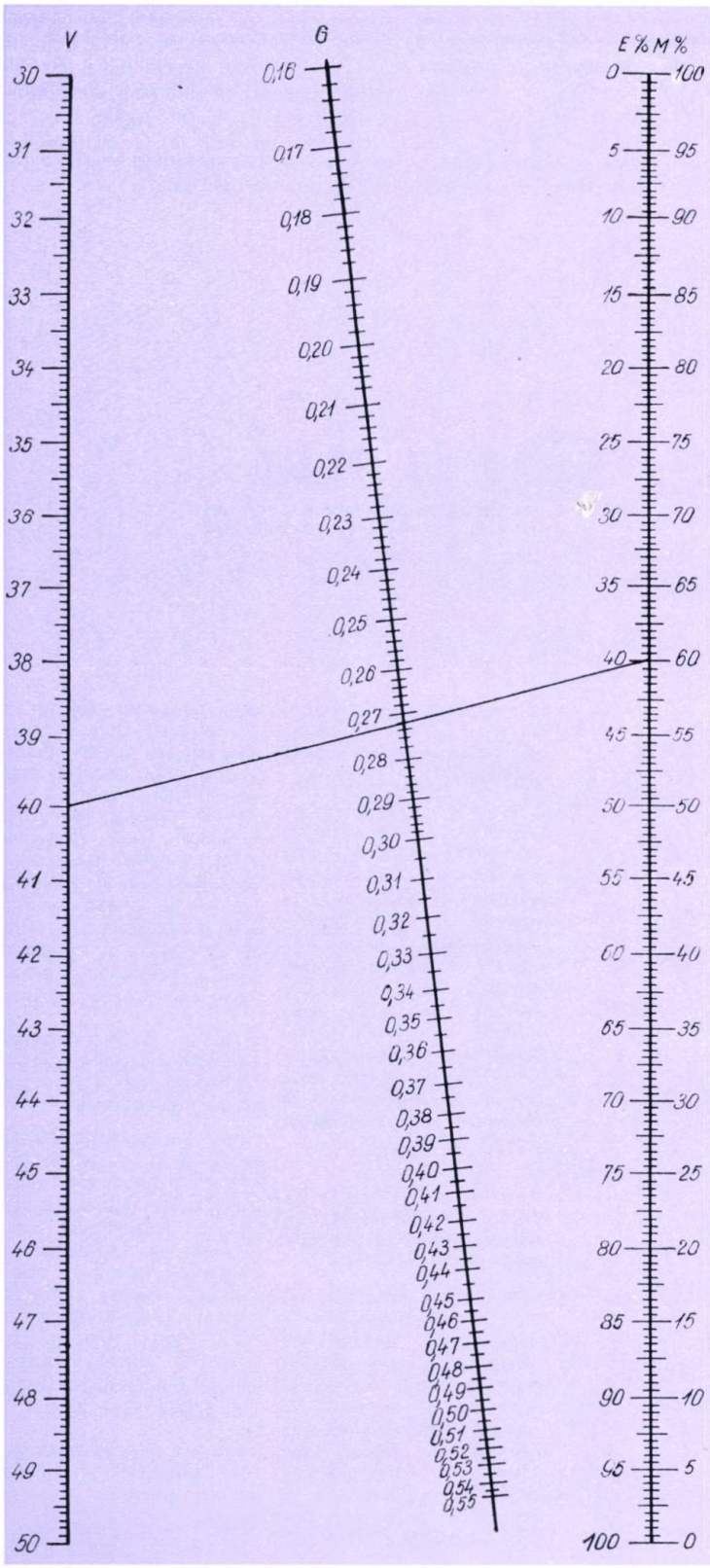
Paken A. M.: **Compuşi epoxidici şi răşini epoxidice.** Traducere din limba germană. Gozhimizdat.

Se examinează amănunţit metodele de sinteză şi proprietăţile compuşilor epoxidici şi a răşinilor epoxidice — importante semiproduse ale industriei de sinteză organică şi materiale polimere foarte preţioase. Cartea cuprinde un index bibliografic şi brevete. Lucrarea se adresează personalului tehnico-inginerese şi chimiştilor cercetători.

Ujov V. N.: **Epurarea gazelor industriale cu ajutorul filtrelor electrice.** Gozhimizdat.

În carte se expun bazele teoriei de epurare electrică a gazelor, metode de alegere şi de calcul al filtrelor electrice, construcţiile filtrelor şi agregatelor electrice de alimentare, problemele regimurilor optime de lucru ale filtrelor electrice, indicii tehnico-economici ai funcţionării instalaţiilor.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR



Nomogramă pentru calculul analizei volumetrice indirecte a amestecului alcool etilic—alcool metilic

Analiza volumetrică a amestecului alcool etilic—alcool metilic se bazează pe oxidarea acestuia cu acid cromic, conform reacției:

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O,$$

și titrarea iodometrică cu tiosulfat a excesului de acid cromic, neutilizat pentru oxidare.

Compoziția amestecului se calculează prin metoda indirectă (H. Schildwächter, Angewandte Chemie **50**, 1937, nr. 30. p. 599):

$$E + M = G;$$

$$\frac{E}{E'} + \frac{M}{M'} = V,$$

în care:

E, M sînt greutățile parțiale ale alcoolului etilic, respectiv metilic, g;

$E' = 0{,}0011512$ și $M' = 0{,}05338$, sînt greutățile echivalente ale alcoolului etilic, respectiv metilic, g;

G — greutatea probei, g;

V — ml tiosulfat n folosit pentru titrarea excesului de acid cromic. Se face o probă martor cu aceeași cantitate de acid cromic ca cea utilizată pentru oxidarea probei.

Efectuînd operațiile algebrice necesare, rezultă că: $E\% = 186{,}75 - 0{,}995\,\frac{G}{V} \simeq 186{,}75 - \frac{G}{V}$, $E\%$ fiind procente de alcool metilic în amestec.

Exemplu de calcul

$V = 40$ ml tiosulfat n:
$G = 0{,}272$ g. Rezultă $E\% = 39{,}7\%$.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administrația și casieria: str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga țară, precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicațiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie". Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București, R.P.R.

REVISTA DE CHIMIE are drept scop sprijinirea inginerilor şi tehnicienilor din industria chimică în ridicarea nivelului pregătirii lor tehnico-ştiinţifice, prezentarea problemelor legate de introducerea tehnicii noi în industria chimică sub aspect ştiinţific şi tehnologic şi oglindirea succeselor repurtate în domeniul chimiei. Pentru a putea cuprinde toate problemele, tematica revistei a fost profilată astfel încît să cuprindă o treime probleme de tehnologie chimică, o treime probleme de cercetare — originale sau de contribuţie — cu interpretări sau aplicaţii practice şi o treime rubrici permanente de documentare, cronică, recenzii etc.

În cadrul problemelor de tehnologie chimică, *articolele se vor referi în mod deosebit la uzinele care intră în funcţiune în perioada anilor 1962—1965 şi la modernizarea tehnologiilor existente ; la elaborarea materialelor se vor avea în vedere următoarele aspecte:*

— Îmbunătăţirea tehnologiilor existente. Materialul va cuprinde: descrierea sumară a tehnologiilor existente ; descrierea detaliată a procedeului nou ; descrierea amănunţită a fazelor ce vor fi modificate, cu reprezentarea schemelor tehnologice ; compararea tehnologiilor ; bilanţul economic comparativ asupra utilajelor ; consideraţii economice şi indici economici de bază.

Vor fi publicate cu precădere articolele care se ocupă de îmbunătăţirea tehnologiilor: în industria actuală de polimeri ; în industria de îngrăşăminte minerale de mare eficacitate, în cadrul producţiei actuale de îngrăşăminte ; în industria de fabricare a antidăunătorilor ; de îmbunătăţirea indicilor tehnologici în industria de amoniac, acid azotic, uree ; de modernizarea tehnologiilor în industria metalurgiei neferoase ; de introducerea de utilaje de mare eficacitate în industria chimică ; de calitatea şi prezentarea produselor ; de calitatea produselor de export.

— Tehnologii noi neaplicate în ţara noastră. Materialul va cuprinde: aspecte tehnico-economice privind introducerea noului procedeu în economia ţării noastre ; prezentarea sumară a noului procedeu ; descrierea utilajelor moderne în cadrul tehnologiei propuse ; gradul de automatizare a noii tehnologii ; indicii tehnologici.

Se vor publica cu precădere articole privind: noi tipuri de cauciuc sintetic şi materiale auxiliare ; noi sorturi de polimeri ; îngrăşăminte minerale de mare eficacitate ; antidăunători cu toxicitate redusă: metode tehnologice moderne în industria amoniacului, acidului azotic şi ureei ; procedee tehnologice noi în industria metalurgiei neferoase ; studii tehnico-economice de valorificare prin metodele moderne a materiilor prime indigene sau a subproduselor din industria chimică ; probleme de importanţă industrială legate de cataliza eterogenă ; utilaje moderne.

În problemele de cercetare, *materialele se vor încadra în:*

— Articole de cercetare fundamentală (care vor conţine un element original) legate de problemele actuale şi de perspectivă pentru ţara noastră.

— Lucrări în legătură cu operaţiile şi procedeele fizice şi chimice fundamentale din industria chimică.

— Articole de o valoare deosebită bazate pe cercetări efectuate, cu contribuţii originale, relevîndu-se caracterul de originalitate a lucrării.

Redacţia recomandă să se abordeze teme de perspectivă cu aplicare industrială.

La rubrica **« Laborator »** *se va da prioritate articolelor privind metode moderne fizico-chimice cu durată redusă de lucru şi care asigură îmbunătăţirea calităţii produselor chimice.*

Pentru rubrica **« Tînărul inginer »,** *redacţia recomandă teme utile cadrelor noi din producţie sau articole din care rezultă activitatea laborioasă a tinerelor cadre. Se vor publica cu precădere materiale de inginerie chimică.*

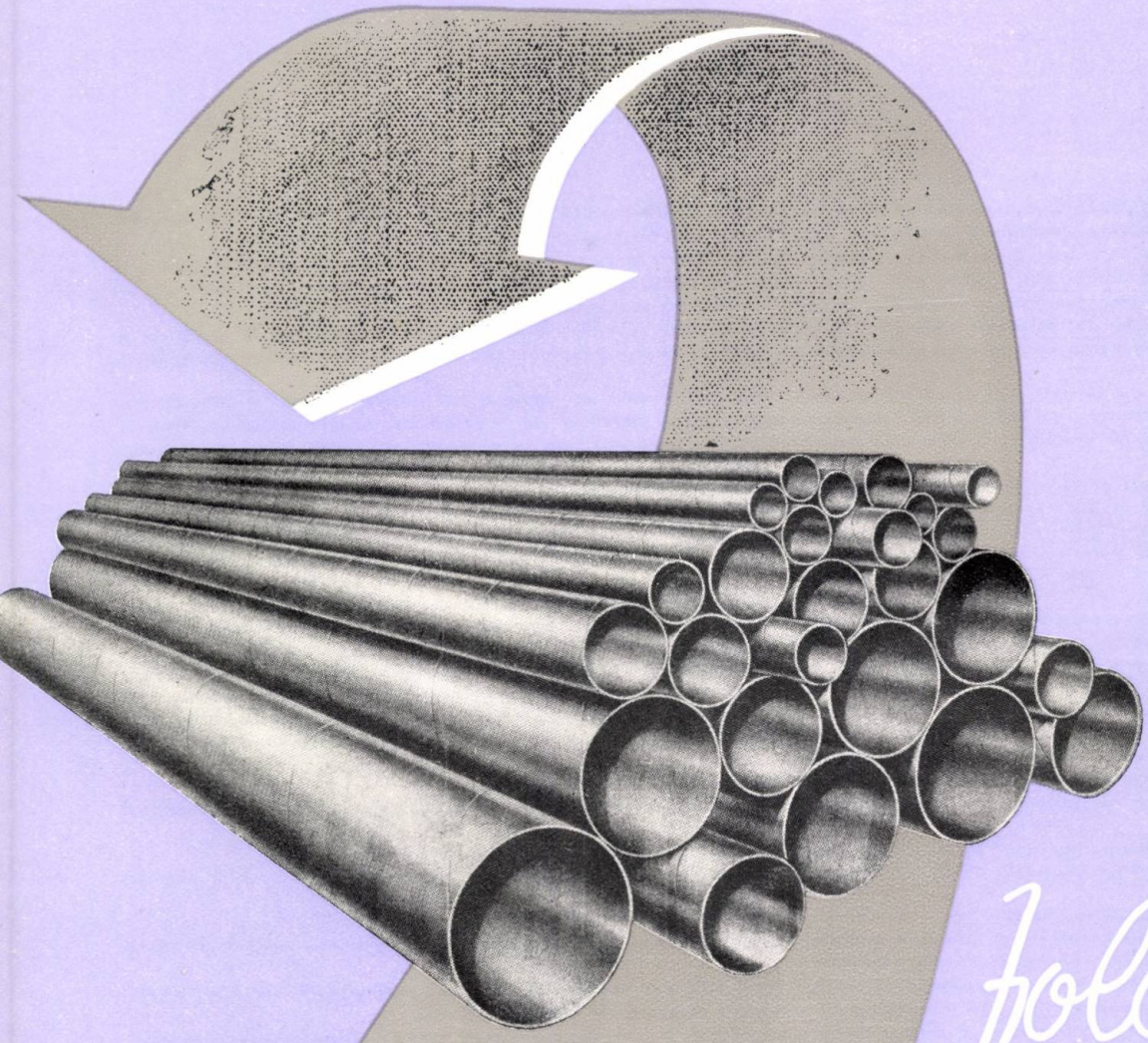
Pentru rubrica **« Protecţia muncii »** *redacţia propune teme privind: toxicologia locurilor de muncă ; organizarea şi înzestrarea laboratoarelor de toxicologie ; măsuri pentru evitarea accidentelor grave şi a exploziilor în laboratoare şi în industrie.*

Materialele « pentru prioritate » la rubrica **« Scurte comunicări »** *se publică pe răspunderea autorilor (fără revizie tehnică) ; ele nu vor depăşi două pagini de manuscris, bibliografia fiind citată în text sau sub formă de notă de picior.*

Inginerii, chimiştii şi tehnicienii din producţie sînt rugaţi să comunice realizări, inovaţii, raţionalizări din întreprinderea unde lucrează.

Autorii care publică lucrări în reviste străine sînt rugaţi a trimite redacţiei spre publicare un rezumat al lucrării, pentru a putea fi cunoscută şi de cititorii noştri.

pentru fosfatare



folosiți

FOSFATOL

produs de

UZINELE DE INGRĂȘĂMINTE CHIMICE

INGINERI ȘI TEHNICIENI

ABONAȚI-VĂ PE ANUL 1962

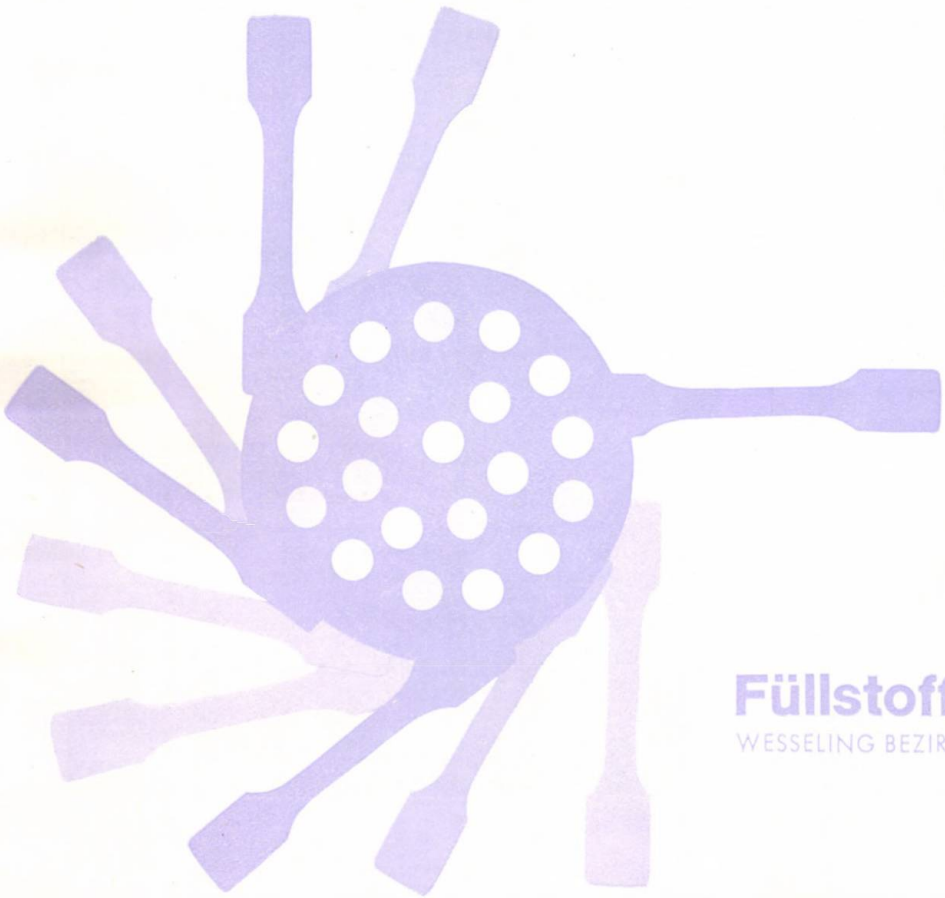
la revistele tehnice de specialitate, elaborate de Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor în colaborare cu departamentele economice de resort. Revistele contribuie la ridicarea nivelului pregătirii profesionale a cadrelor tehnice din producție, învățământ, cercetare și proiectare prin publicarea de articole și note privind ultimele realizări obținute în științele tehnice din țară și străinătate.

★

Costul unui abonament anual pentru ingineri și tehnicieni: Metalurgia și Construcția de Mașini 48 lei; celelalte reviste 30 lei; Gazeta « Tehnica Nouă » 26 lei; pentru biblioteci, instituții, cabinete tehnice etc. 100 lei la oricare revistă și 26 lei la gazeta « Tehnica Nouă ». Plata se face prin cont virament nr. 070124 B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie" sau la casieria noastră, București, str. Ion Ghica nr. 3, et. I, Raionul T. Vladimirescu

Apar:

AUTOMATICA ȘI ELECTRONICA
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UȘOARĂ
METALURGIA ȘI CONSTRUCȚIA DE MAȘINI
PETROL ȘI GAZE
REVISTA DE CHIMIE
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse animale
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse vegetale
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAȚII
GAZETA « TEHNICA NOUĂ »



materiale de umplutură active (întăritoare) de culori deschise pentru industria cauciucului

VN3 DUROSIL CALSIL
AKTIVATOR R AS7 TEG

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

ISRS

INGINERI ȘI TEHNICIENI

CITIȚI PUBLICAȚIILE EDITATE DE

Institutul de Studii Romîno-Sovietic
al Academiei Republicii Populare Romîne

Analele romîno-sovietice, seriile:

Matematică-fizică
Metalurgie
Chimie

Revistele de referate, seriile:

Fizică
Chimie
Matematică

Biblioteca Analelor romîno-sovietice, seria:

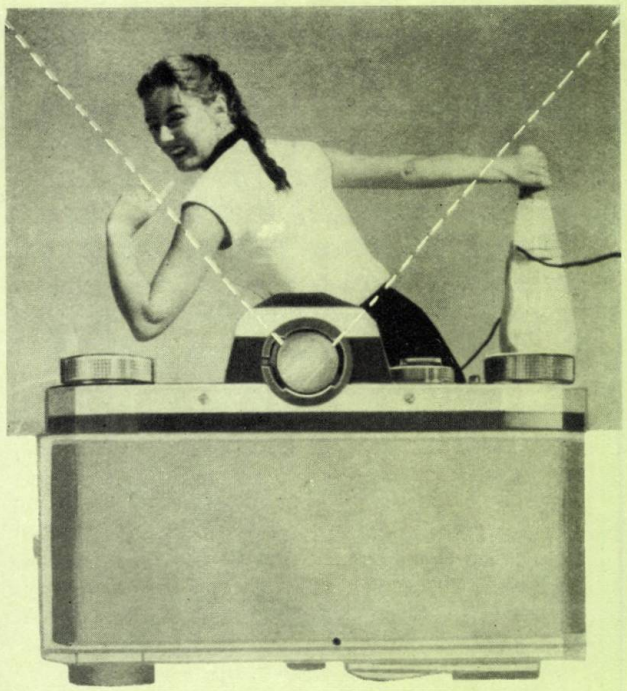
Tehnică

Buletinul de informare științifică

care vă vor sprijini în munca dvs. cu bogata experiență a științei și tehnicii sovietice și vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

Abonamentele se primesc la oficiile P.T.T.R., factorii și agenții poștali, difuzorii de presă din întreprinderi și instituții și direct la Institutul de Studii Romîno-Sovietic, București str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49

Imaginea din vizor nu este niciodată suficient de mare



pentru a permite observarea în momentul declanșării a tot ceea ce trebuie să cuprindă o fotografie bună. De aceea, imaginea reflectată, neobișnuit de mare, din vizorul cu prismă al aparatului PRAKTICA constituie fără îndoială motivul principal pentru care acest aparat este cel mai des solicitat de cumpărători.

PRAKTICA IV

Alte avantaje ale acestui aparat fotografic cu oglindă de reflexie de 24 × 36 mm: obiective interșanjabile, diafragmă automatizată, transportul rapid al peliculei, viteză de expunere pînă la 1/500 x și o gamă cuprinzătoare de accesorii. Modelul IV B este prevăzut cu exponometru fotoelectric.

VEB KAMERA- UND KINOWERKE DRESDEN

BUCUREȘTI

FABRICA DE MASE PLASTICE

produce

AMBALAJE pentru industria de medicamente (flacoane, butelii, dopuri, cutii pentru fiole etc.).

DIVERSE AMBALAJE (cutii pentru acuarele, cutii pentru creioane, cutii pentru pelicanol, penare școlare, bușoane pentru sticle de tuș etc.).

ARTICOLE B.L.C.
Produse industriale

PRODUSE CU ADAPTABILITATE MULTIPLĂ, REZISTENTE ȘI UȘOARE

Intreprinderea minieră DOBROGEA

CONSTANȚA • STR. N. TITULESCU, 7

livrează

CRETĂ MĂCINATĂ

$CaCO_3$ 94—96%
Umiditate maximă 1%
Reziduu pe sita de
15 525 ochiuri/cm²
(Nr. 0045 STAS 1077/50)
maximum 1%

ARGILĂ CAOLINOASĂ PENTRU INDUSTRIA HÎRTIEI

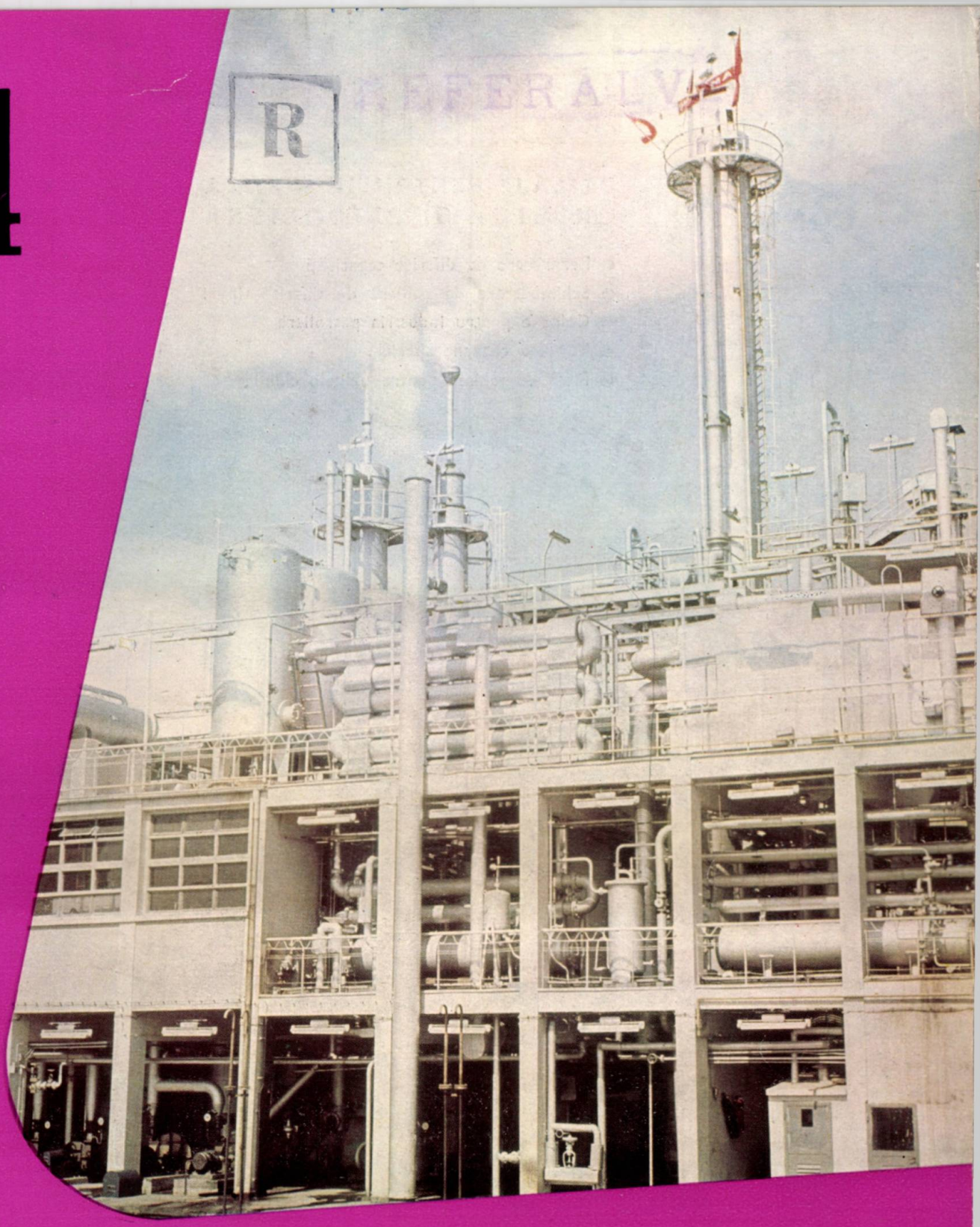
Grad de alb minimum 65%
Reziduu pe sita de
4 900 ochiuri/cm²
(Nr. 009 STAS 1077/50)
maximum 2%

DIATOMITĂ BRUTĂ

SiO_2 minimum 75%

NISIPURI DE TURNĂTORIE

4



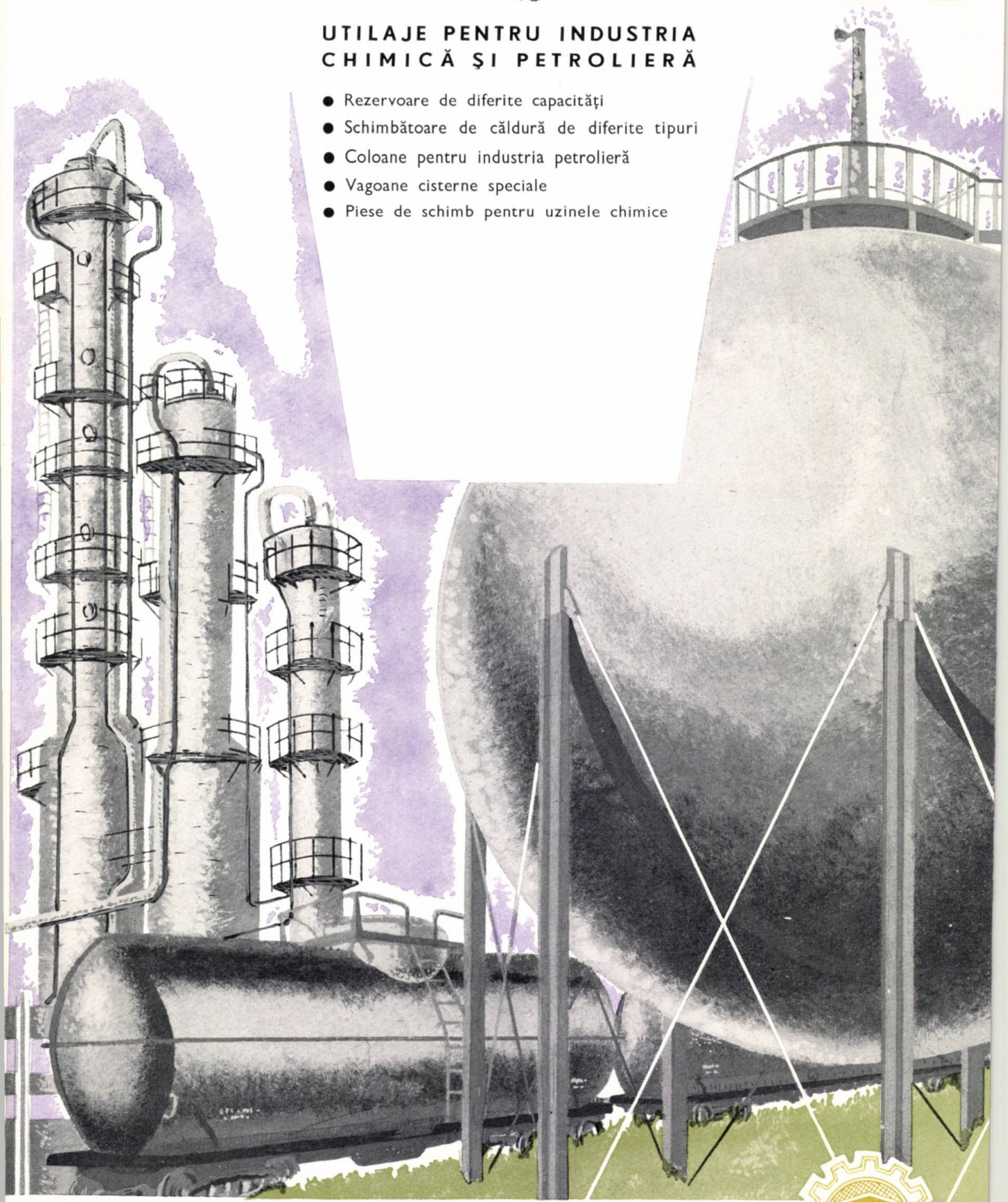
REVISTA DE CHIMIE

București, aprilie 1962, vol. 13, p. 193—256

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 ● BUCUREŞTI ● TEL. 21.60.30

123A

E 1996

OROSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

T. AMBRUȘ și A. VELNICERIU 193—197 Contribuții la sinteza fungicidului Captan. Nota I. Obținerea perclormetilmercaptanului

M. ILISEI, P. CIOCOIU, R. RUSU și M. GEORGESCU 198—202 Date de echilibru privind sisteme compuse din hidrocarburi C_5 și solvenți de distilare extractivă

H. SANIELEVICI, L. TEODORESCU și R. PASCALIDE 202—204 Contribuții la prepararea colorantului Rubiniu direct rezistent L2A

K. BISCHOF 205—216 Mecanochimia polimerilor înalți

D. SĂNDULESCU 217—223 Studiul fizico-chimic al structurii interne și superficiale a catalizatorilor

CL. SFINȚESCU 224—231 Determinarea și corelarea activității catalizatorilor cu suprafața specifică și porozitatea

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

L. SCHWARTZ 231—233 Faolitul în protecția anticorosivă

LABORATOR

TH. I. PIRTEA 234—235 Metode noi pentru determinarea gravimetrică a cuprului

GH. VĂSARU 236—237 Prepararea azotului în stare pură

SCURTE COMUNICĂRI

D. CEAUȘESCU 238 Determinarea rapidă volumetrică a ionului sulfat în sulfatul de aluminiu

AL. SAUCIUC și J. SAUCIUC 238 Noi solvenți pentru purificarea tetraciclinei

R. VASILIEV, A. COSMIN, M. MANGU și Y. BURNEA 239 Dozarea nitritometrică la indicator intern a clorhidratului de procainamidă (pronestyl), a scuroformului, a sulfacetamidei (Na) și a sulfametazinei

H. BERAL, L. MUREA și B. WERMESCHER 239—240 Aplicarea metodei de dozare amperometrică cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor. V. Determinarea cantitativă a anestezinei

INVENȚII

240

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

241—242

CRONICĂ

243—245

INFORMAȚII ECONOMICE

246—250

DOCUMENTARE

250—254

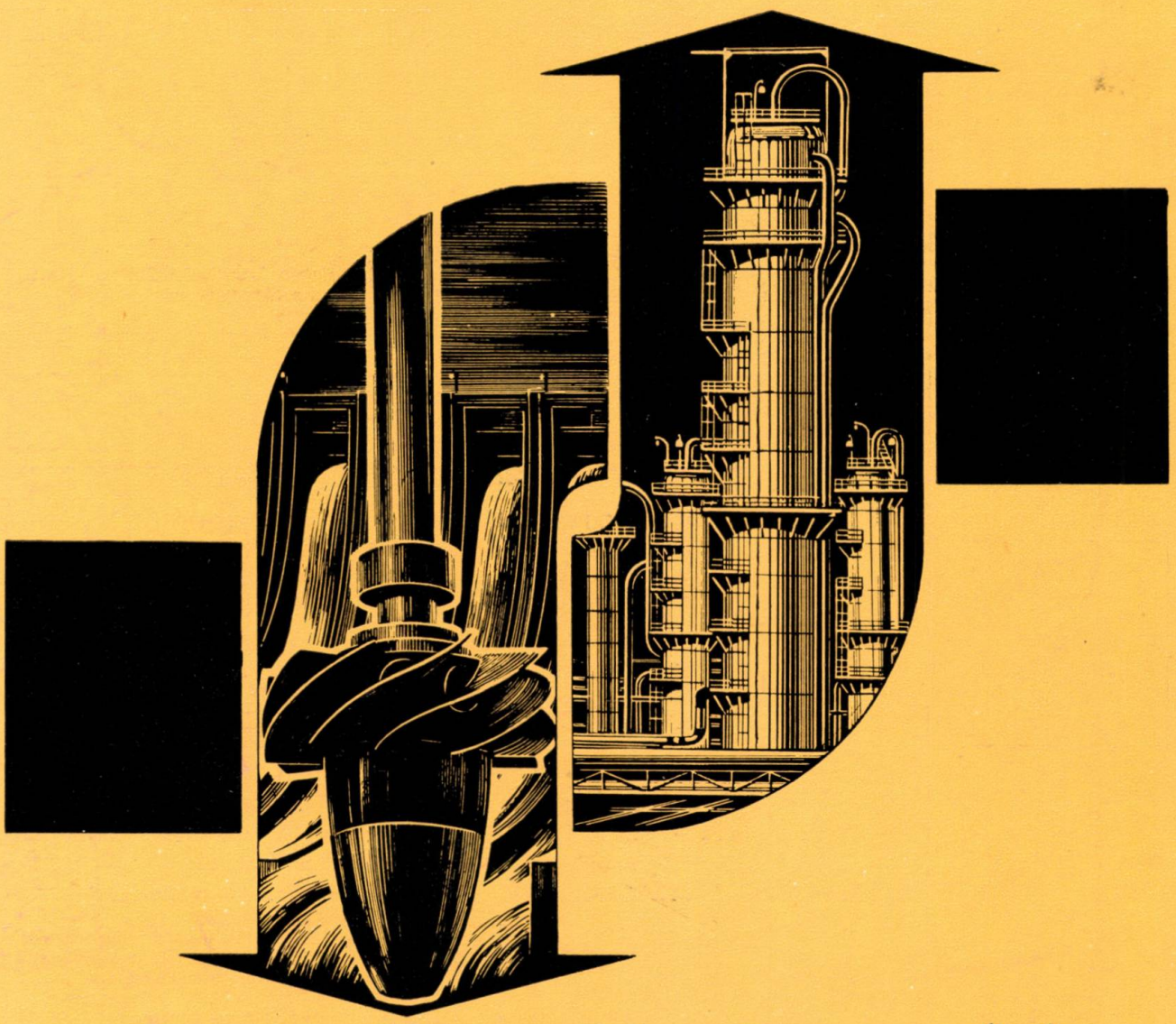
RECENZII

254—255

COMITETUL DE REDACȚIE

ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, Laureat al Premiului de Stat, ing L. Claudian, conf. I. Drimuș, Laureat al Premiului de Stat, ing. V. Hossu, ing. t. Mihail, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. C.D.Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I.V. Nicolescu, prof. dr. ing. Cr. Simionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect al Fabricii de fire și fibre sintetice Săvinești — instalația de caprolactamă.



INSTALAŢII COMPLETE DE ÎNTREPRINDERI INDUSTRIALE

Furnizăm instalaţii de termo- şi hidrocentrale, utilaje pentru laminoare, ateliere de preparare a cărbunelui şi mineralelor, întreprinderi pentru industria alimentară, de construcţii, şi maşini pentru prelucrarea lemnului. Intreprinderea noastră deţine reprezentanţa celor mai importante uzine de construcţii mecanice din Republica Socialistă Cehoslovacă. În ultimii ani am instalat numeroase uzine complete în toate colţurile lumii.

Vizitaţi standul nostru din cadrul expoziţiei de la Bucureşti, deschisă între 3 şi 28 mai 1962, în pavilionul din Şoseaua Kiseleff nr. 24.

TECHNOEXPORT **Intreprindere de comerţ exterior pentru export de instalaţii industriale complete**

P R A G A
REPUBLICA SOCIALISTĂ CEHOSLOVACĂ

UZINELE DE INGRĂȘĂMINTE CHIMICE

PETRU PONI

Valea Călugărească
Regiunea Ploiești

Produse fosfatice

Hexametafosfat de sodiu
utilizat în industria petrolieră și alimentară.

Fosfat trisodic
utilizat ca dedurizant al apei, la cazanele de abur.

Fosfat disodic
utilizat în industria detergenților.

Fosfat de diamoniu
utilizat în fabricile de chibrituri.

Săruri de fosfatare
utilizate în industria metalurgică.

Săruri de topire
utilizate în industria alimentară, la topirea brînzeturilor.

Superfosfat de calciu simplu, granulat și amonizat
utilizat în agricultură ca îngrășământ.

Fluorosilicat de sodiu
utilizat în construcții și pentru emailuri.

Cement de cupru
utilizat în metalurgia neferoasă.

Produse sulfurice

Acid sulfuric
utilizat în industriile a îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă.

Pirosulfit de potasiu
utilizat în tehnica fotografică.

Pirosulfit de sodiu
utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților.

Sulfat de sodiu
utilizat în industria detergenților.

Oleum 65% SO_3
utilizat în industria coloranților și în sinteze organice.

Bioxid de sulf lichid
utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor.

Rongalită
utilizată în industria textilă.

petrolexport

OFERĂ

PARAFINĂ ÎN CANTITĂŢI LA CERERE, ÎN DOUĂ TIPURI:

- PARAFINĂ TRANSPARENTĂ CU PUNCTE DE TOPIRE CUPRINSE ÎNTRE 52—62°C;
- PARAFINĂ OPACĂ CU PUNCT DE TOPIRE DE MINIMUM 50°C

Conținutul redus de ulei (0,5—0,6% pentru parafina transparentă și 1,2—1,5% pentru parafina opacă) permite utilizarea ei în cele mai diverse domenii: ca materie primă pentru fabricarea lumînărilor, în industria alimentară pentru ambalaje hidrofobe, pentru produse zaharoase, pentru obținerea vaselinei și a unor unsori consistente antiacide, ca material izolant în industria electrotehnică, în industria hîrtiei pentru impregnarea unor sorturi speciale de hîrtie, în industria textilă pentru finisarea țesăturilor, în parfumerie, în industria chimică și farmaceutică pentru ambalarea reactivilor chimici și a medicamentelor, în industria cauciucului etc.

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Амбруш и А. Велничериу, О синтезе фунгицида каптан. Сообщение I. Получение перхлорметилмеркаптана 193

М. Илисей, П. Чокою, Р. Русу и М. Джорджеску, Данные равновесия систем, состоящих из углеводородов C_5 и растворителей экстрактивной разгонки 198

Х. Саниелевич, Л. Теодореску и Р. Паскалиде, О получении прямого рубинового красителя L2A 203

К. Бишоф, Механохимия высокополимеров 205

Д. Сэндулеску, Физико-химическое изучение внутренней и поверхностной структуры катализаторов 217

Кл. Сфинцеску, Определение и взаимосвязь активности катализаторов с удельной поверхностью и пористостью 224

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Л. Шварц, Фаолит в защите против коррозий 231

ЛАБОРАТОРИЯ

Т. Пиртя, Новые методы весового определения меди 234

Г. Вэсару, Получение азота в чистом виде 236

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. Чаушеску, Объемное определение сульфатного иона в сернокислом алюминии 238

Ал. Саучук и Ж. Саучук, Новые растворители для очистки тетрациклина 238

Р. Васильев, А. Космин, М. Манчу и И. Бурня, Нитритометрическое определение внутренним индикатором хлоргидрата прокаинамида (пронестил), скуроформа, сульфацетамида (Na) и сульфамета 239

Х. Берал, Л. Муря и Б. Вермешер, Применение амперометрического метода определения с двумя индикаторными электродами в контроле медикаментов. У. Количественное определение анестезина 239

ХРОНИКА 243

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 246

ДОКУМЕНТАЦИЯ 250

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 254

Т. Амбруш и А. Велничериу: **О синтезе фунгицида каптан. Сообщение I. Получение перхлорметилмеркаптана.**

Из работы вытекает следующее:

— Оптимальные параметры получения перхлорметилмеркаптана для фазы хлорирования сероуглерода: молярное соотношение $Cl_2:CS_2$ 1,8—1,66 : 1, температура 20°С, производительность установки в указанных условиях приблизительно 160 гр сырой смеси/литр, час. Для фазы очистки оптимальная температура 10—20°С, продолжительность реакции 2 часа.

— Для хлорирования можно использовать сероуглерод, освобожденный от воды без сушки.

— Продукт, полученный после очистки, можно непосредственно использовать для синтеза каптана, минуя сушку и разгонку.

Rev. Chim. 13, 4, p. 193
Д. К. 632.952:547.269.1

Х. Саниелевич, Л. Теодореску и Р. Паскалиде: **О получении светостойкого прямого рубинового красителя.**

Из опытных данных можно вывести, что при меднении красителя из *о*-анисидин *п*-сульфоновой кислоты происходит неполное деметилирование метокеи групп. Краситель, полученный из *о*-анисидин *п*-сульфоновой кислоты, является смесью деметилированного красителя — более фиолетового, и красителя с более красной окраской, у которого деметилирование не происходит или происходит частично; при этом известно, что комплексную связь могут установить и группы метокеи. Этот краситель, был получен с хорошими результатами на опытной установке фабрики « Колором».

Rev. Chim. 13, 4, p. 203
Д. К. 667.212:547.564.4

Кл. Сфинцеску: **Определение и взаимосвязь активности катализаторов с удельной поверхностью и пористостью.**

Представлена важность измерения удельной поверхности катализаторов и пределы ее взаимосвязи с активностью; также широко описан метод Б Э Т и изучение характеристик этого метода для его упрощения с целью производства серийных определений.

Rev. Chim. 13, 4, p. 224
Д. К. 541.128:542.97:66.097

Т. И. Пиртя: **Новые методы весового определения меди**

Предлагаются два новых метода векового определения меди, в которых, в качестве осадителей применяются *о*-фенантролин и α, α′-дипиридил, в присутствии ионов SCN^-.

Осадки фильтруют в фарфоровых тиглях A_3, промывают спиртом и абсолютным эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе. Полученные соединения соответствуют следующим формулам: $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2]$ $(SCN)_2$ и $[Cu(C_{10}H_8N_2)]$ $(SCN)_2$. Факторы пересчета: $F_1 = 0{,}1177$ и $F_2 = 0{,}1892$.

Метод применим также и в присутствии следующих ионов: NH_4^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}.

Rev. Chim. 13, 4, p. 234
Д. К. 546.56:545.24

INHALTSVERZEICHNIS

T. Ambruş und A. Velniceriu, Beiträge zur Synthese des Fungizides Kaptan. I. Notiz. Die Herstellung des Perchlormethyl-Merkaptans 193

M. Ilisei, P. Ciocoiu, R. Rusu und M. Georgescu, Gleichgewichtsangaben hinsichtlich der aus Kohlenhydraten C_5 und Lösungsmitteln der extraktiven Destillation zusammengesetzten Systeme 198

H. Sanielevici, L. Teodorescu und R. Pascalide, Beiträge zur Herstellung des Direktfarbstoffes L2A 203

K. Bischof, Mechanochemie der Hochpolymeren 205

D. Săndulescu, Physikalisch-chemisches Studium der Ionen- und Oberflächenstruktur der Katalysatoren 217

Cl. Sfinţescu, Bestimmung und Korrelation der Wirksamkeit der Katalysatoren mit der spezifischen Oberfläche und Porosität 224

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

L. Schwartz, Faolit als Korrosionsschutzmittel 231

LABORATORIUM

Th. I. Pirtea, Neue Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung des Kupfers 234

Gh. Văsaru, Die Herstellung von reinem Stickstoff 236

KURZBERICHTE

D. Ceauşescu, Die volumetrische Bestimmung des Sulfat-Ions im Aluminiumsulfat 238

Al. Sauciuc und J. Sauciuc, Neue Lösungsmittel zum Reinigen des Tetrazyklins 238

R. Vasiliev, A. Cosmin, M. Mangu und I. Burnea, Die nitritometrische Bestimmung mit inneren Indikator des Procainamid-Chlorhydrats (Pronestyl), des Scuroforms, des Sulfacetamids (Na) und des Sulfametazins 239

H. Beral, L. Murea und B. Wermescher, Anwendung der amperometrischen Bestimmungsmethode mit zwei Indikatorenelektroden in der Arzneimittelkontrolle. V. Die quantitative Bestimmung des Anästhäsins 239

CHRONIK 243

WIRTSCHAFTLICHE BERICHTE 246

DOKUMENTIERUNG 250

BUCHBESPRECHUNGEN 254

T. Ambruş und A. Velniceriu: **Beiträge zur Synthese des Fungizides Kaptan. I. Notiz. Die Herstellung des Perchlormethyl-Merkaptans.**

Aus den Versuchen geht folgendes hervor:

— Die optimalen Parameter für die Herstellung des Perchlormethyl-Merkaptans in der Chlorierungsphase des Schwefelkohlenstoffs sind: Molverhältnis Cl_2:CS_2 1,8—1,66 : 1, Temperatur 20 °C, wobei die Produktivität der Anlage unter den angegebenen Bedingungen ungefähr 160 g Rohmischung/l/h beträgt. In der Reinigungsphase beträgt die optimale Temperatur 10—20 °C und die Reaktionszeit 2 Stunden.

— Zum Chlorieren kann der vom Wasser ohne Trocknung abgeschiedene Schwefelkohlenstoff verwendet werden.

— Das erzielte Produkt kann nach erfolgter Reinigung ohne Trocknung oder Destillation unmittelbar bei der Synthese des Kaptans verwendet werden.

Rev. Chim. 13, 4, S. 193
D. K. 632.952 : 547.269.1

H. Sanielevici, L. Teodorescu und R. Pascalide: **Beiträge zur Herstellung des Direktfarbstoffes** L2A.

Aus den Ergebnissen der Versuche, kann geschlossen werden, dass bei der Kupferung des Farbstoffes aus *o*-Anisidin *P*-Sulphonsäure, die Entmethylierung bei den Metoxy — Gruppen nicht vollständig ist. Der anfallende Farbstoff aus *o*-Anisidin *P*-Sulphonsäure ist folglich ein Gemisch aus vollständig entmethylierten violettem Farbstoff und einem rötlicheren Farbstoff, bei dem die Entmethylierung nicht vollkommen oder teilweise war. Die Verfahren weisen darauf hin, dass die komplexe Verbindung auch mit der Methoxy-Gruppe hergestellt werden kann.

Dieser Farbstoff ist in einer Versuchsanlage der „Colorom" Fabrik mit guten Ergebnissen erzeugt worden.

Rev. Chim. 13, 4, S. 203
D. K. 667.212 : 547.564.4.

Cl. Sfinţescu: **Die Bestimmung und Korrelation der Wirksamkeit der Katalysatoren mit der spezifischen Oberfläche und Porosität.**

Die Bedeutung der Messung der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren und die Begrenzung ihrer Korrelation mit deren Wirksamkeit werden unterstrichen; ferner wird das B.E.T.-Verfahren und die Untersuchung seiner Charakteristiken zwecks Vereinfachung hinsichtlich der Serienbestimmung beschrieben.

Rev. Chim. 13, 4, S. 224
D. K. 541.128 : 542.97 :66.097

Th. I. Pirtea: **Neue Methoden zur gravimetrischen Bestimmung des Kupfers.**

Es werden zwei neue Methoden zur gravimetrischen Bestimmung des Kupfers vorgeschlagen die als Fällungsreagens das *o*-Phenanthrolin oder das α, α′-Dipyridyl, in Gegenwart von SCN^--Ionen, verwenden. Der Niederschlag wird im Porzellantiegel A_3 abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuum-Exsikator getrocknet. Die erhaltenen Verbindungen entsprechen den Formeln: $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ und $[Cu(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$. $F_1 = 0{,}1177$ und $F_2 = 0{,}1892$.

Die Methoden können auch in Gegenwart folgender Ionen verwendet werden: NH_4^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}.

Rev. Chim. 13, 4, S. 234
D. K. 546.56 : 545.24

SOMMAIRE

T. Ambruş et A. Velniceriu, Contributions à la synthèse du fongicide captan. Note I. L'Obtention du perchlorméthylmercaptane 193

M. Iliseï, P. Ciocoiu, R. Rusu et M. Georgescu, Données d'équilibre concernant les systèmes composés d'hydrocarbures C_5 et solvents de distillation extractive 198

H. Sanielevici, L. Teodorescu et R. Pascalide, Contributions à la préparation du colorant rubis direct L2A 203

K. Bischof, Mécanochimie des hauts polymères 205

D. Săndulescu, Étude physico-chimique de la structure interne et superficielle des catalyseurs 217

Cl. Sfinţescu, Détermination et corrélation de l'activité des catalyseurs à la surface spécifique et la porosité 224

GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

L. Schwartz, Le faolite dans la protection anticorrosive 231

LABORATOIRE

Th. I. Pirtea, Nouvelles méthodes pour le dosage gravimétrique du cuivre 234

Gh. Văsaru, Préparation de l'azote à l'état pur 236

BRÈVES COMMUNICATIONS

D. Ceauşescu, Détermination du ion sulfate dans le sulfate d'aluminium 238

Al. Sauciuc et J. Sauciuc, Nouveaux solvents pour la purification de la tetracycline 238

R. Vasiliev, A. Cosmin, M. Mangu et I. Burnea, Le dosage nitritométrique à indicateur interne du chlorhydrate de procaïnamide (pronestyl), du sçuroforme, de la sulfacétamide (Na) et de la sulfaméthazine 239

H. Beral, L. Murea et B. Wermescher, Application de la méthode de dosage ampérométrique à deux électrodes indicateurs dans le contrôle des médicaments. V. Dosage quantitatif de l'anesthésine 239

CHRONIQUE 243

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 246

DOCUMENTATION 250

COMPTES-RENDUS 254

T. Ambruş et A. Velniceriu: **Contributions à la synthèse du fongicide captan. Note I. L'obtention du perchlorméthylmercaptane.**

De cette étude il résulte:

— Les paramètres optimums pour l'obtention du perchlorméthylmercaptane sont: rapport molaire $Cl_2:CS_2$ 1,8—1,66 : 1, température 20 °C, la productivité de l'installation dans les conditions ci-indiquées étant d'environ 160 g mélange brut/l/h. Durant la phase de purification, la température optimum este de 10—20°C, le temps de réaction — 2 heures.

— On peut utiliser pour la chloruration le sulfure de carbone séparé de l'eau, sans séchage.

— Le produit obtenu après la purification peut être directement employé à la synthèse du captan, sans être séché ou distillé.

Rev. Chim. 13, 4, p. 193
C.D. 632.952 : 547.269.1

H. Sanielevici, L. Teodorescu et R. Pascalide: **Contributions à la préparation du colorant rubis direct** L2A.

À partir des résultats expérimentaux, on peut déduire que lors du cuivrage du colorant de l'acide *o*-anisidine *p*-sulfonique, le déméthylage aux groupes méthoxy n'est pas total. Le colorant obtenu de l'acid *o*-anisidine *p*-sulfonique est donc un mélange d'un colorant totalement déméthylisé — plus violacé, et d'un autre à une nuance plus rougeâtre, pour lequel le déméthylage n'a lieu que partiellement ou pas du tout, étant connu que la liaison complexe peut s'établir également avec des groupes méthoxy.

Ce colorant a été réalisé dans l'installation expérimentale de la fabrique « Colorom », avec de bons résultats.

Rev. Chim. 13, 4, p. 203
C.D. 667.212 : 547.564.4

Cl. Sfinţescu: **Détermination et corrélation de l'activité des catalyseurs à la surface spécifique et la porosité.**

On présente l'importance des mesurages de la surface spécifique des catalyseurs et les limites de la corrélation avec l'activité; on décrit aussi en détail la méthode B.E.T. et l'on étudie les caractéristiques de cette méthode pour la simplifier, en vue d'effectuer des déterminations en série.

Rev. Chim. 13, 4, p. 224
C.D. 541.128 : 542.97 : 66.097

Th. I. Pirtea: **Nouvelles méthodes pour le dosage gravimétrique du cuivre.**

On propose deux nouvelles méthodes pour le dosage gravimétrique du cuivre, basées sur l'insolubilité des combinaisons $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ et $[Cu(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ que l'on obtient en traitant la solution d'un sel cuivrique avec de l'*o*-phénanthroline ou α, α'-dipyridyl en présence des ions SCN^-. On filtre dans des creusets en porcelaine A_3, et les précipités, lavés à l'alcool et à l'éther absolu sont séchés dans l'exsicateur à vide. $F_1 = 0{,}1177$ et $F_2 = 0{,}1892$.

Ces méthodes peuvent être également utilisées en présence des ions: NH_4^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}.

Rev. Chim. 13, 4, p. 234
C.D. 546.56 : 545.24

CONTENTS

T. Ambruş and A. Velniceriu, A contribution to the synthesis of the fungicide captan. Note I. Obtention of perchloro-methylmercaptan 193

M. Ilisei, P. Ciocoiu, R. Rusu and M. Georgescu, Some equilibrium data concerning the systems consisting of C_5 hydrocarbons and extractive distillation solvents 198

H. Sanielevici, L. Teodorescu and R. Pascalide, A contribution to the preparation of the direct ruby dyestuff L2A 203

K. Bischof, Mechanical chemistry of high polymers 205

D. Săndulescu, The physical and chemical study of the internal and surface structure of catalysts 217

Cl. Sfinţescu, Determination and correlation of the activity of catalysts with the specific surface and porosity 224

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

L. Schwartz, The phaolit in corrosion prevention 231

LABORATORY

Th. I. Pirtea, New methods for the gravimetric determination of copper 234

Gh. Văsaru, The preparation of pure nitrogen 236

BRIEF REPORTS

D. Ceauşescu, The volumetric determination of the sulphate ion in the aluminium sulphate 238

Al. Sauciuc and J. Sauciuc, New solvents for the purification of tetracyclin 238

R. Vasiliev, A. Cosmin, M. Mangu and I. Burnea, The nitritometric determination with internal indicator of procainamide chlorhydrate (pronestyl), scuroform, sulfacetamide (Na) and sulfametasine 239

H. Beral, L. Murea and B. Wermescher, The application of the ampermetric method with two indicator electrodes in controlling medicaments. V. The quantitative determination of anesthesine 239

CHRONICLE 243

ECONOMIC NEWS 246

DOCUMENTATION 250

BOOK REVIEWS 254

T. Ambruş and A. Velniceriu: **A contribution to the synthesis of the fungicide captan. Note I. Obtention of perchloro-methylmercaptane.**

The following conclusions result from the research:

— The optimum parameters for obtaining perchloro-methylmercaptane at the carbon sulphide chlorination stage are: molar ratio $Cl_2 : CS_2$ 1,8—1,66 : 1, temperature 20 °C, the installation productivity being of about 160 g raw mixture/l/h under the conditions mentioned. During the purification stage, the optimum temperature is 10—20 °C and the reaction time — 2 hours.

— The carbon sulphide separated from water without drying can be used for chlorination.

— The substance obtained after purification can be directly used in captan synthesis without being dried and distilled.

Rev. Chim. 13, 4, p. 193
D.C. 632.952:547.269.1

H. Sanielevici, L. Teodorescu and R. Pascalide: **A contribution to the preparation of the direct ruby dyestuff** L2A.

It can be deduced from experimental results that during the coppering of the dyestuff obtained from *o*-anisidin *p*-sulphonic acid demethylation in the methoxy-groups is not complete. Therefore the dyestuff obtained from *o*-anisidin *p*-sulphonic acid is a mixture of a completely demethylated dyestuff — more violaceous — and a more reddish one, where demethylation is absent or partial. It is known that the complex binding can also be achieved with methylgroups.

The dyestuff has been obtained with good results at the experimental plant of the "Colorom" work.

Rev. Chim. 13, 4, p. 203
D.C. 667.212 : 547.564.4

Cl. Sfinţescu: **Determination and correlation of the activity of catalysts with the specific surface and porosity.**

The importance of the specific surface measurements of catalysts is shown as well as their correlation limits with the activity; the B.E.T. method is also described in detail and its characteristics studied in view of its simplification and applicability to serial determinations.

Rev. Chim. 13, 4, p. 224
D.C. 541.128 : 542.97 :66.097

Th. I. Pirtea: **New methods for the gravimetric determination of copper.**

Two new methods are suggested for the gravimetric determination of copper, using the *o*-phenanthroline or the α, α'-dipyridyl as precipitating reagents in the presence of the SCN^- ions. The precipitates are filtrated in A_3 porcelain crucibles, washed in alcohol and absolute ether and dried in the vacuum exsicator. The formulae of the combinations obtained are: $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ and $[Cu(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$. $F_1 = 0{,}1177$ and $F_2 = 0{,}1892$.

The methods can also be used in the presence of the following ions: NH_4^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}.

Rev. Chim. 13, 4, p. 234
D.C. 546.56 : 545.24

1521/63
LEFORDITVA

T. AMBRUȘ și A. VELNICERIU

CONTRIBUȚII LA SINTEZA FUNGICIDULUI CAPTAN

Nota I. Obținerea perclormetilmercaptanului

Perclormetilmercaptanul, produs cunoscut de peste un veac, a devenit în ultimii ani unul dintre intermediarii de bază pentru obținerea fungicidului Captan și a altor produse similare.

Printre fungicidele organice de sinteză, Captanul se situează între cele mai importante produse, utilizarea sa pe plan mondial extinzîndu-se continuu.

Importanța acestui fungicid constă și în posibilitatea înlocuirii sulfatului de cupru în viticultură, contribuind prin aceasta la creșterea sortimentului mijloacelor de economisire a cuprului nerecuperabil [1].

Realizarea acestui important fungicid este legată de anul 1950, cînd prin condensarea perclormetilmercaptanului cu imida tetrahidroftalică s-a obținut *N*-triclormetiltiotetrahidroftalimida, cunoscută ulterior în preparatele comerciale sub diferite denumiri ca: SR-406, Orthocide-50, Captan [2]. Ulterior, denumirea de Captan a devenit de uz comun.

Amploarea utilizării produselor pe bază de Captan se datorește unor proprietăți remarcabile. Astfel, Captanul posedă un spectru larg de acțiune, combătînd un număr mare de boli criptogamice în horticultură, viticultură și legumicultură [3, 4], printre care mana viței de vie *(Plasmopara viticola)* [5], putregaiul cenușiu *(Botrytis* sp.*)* [6], rapănul pomilor fructiferi [7] și altele.

Totodată, Captanul se folosește pentru tratarea semințelor de cereale și bumbac [8, 9] și pentru tratarea solului [10].

Toxicitatea Captanului pentru mamifere este extrem de scăzută, LD_{50} fiind de 9 000 mg/kg [2], iar reziduurile pe plante se descompun într-un timp destul de scurt [3]. Captanul nu este fitotoxic și chiar stimulează creșterea plantelor [11]. Nefiind toxic pentru albine, poate fi folosit și în perioada de înflorire [12].

Necesitatea utilizării Captanului în țara noastră este impusă atît de varietatea culturilor, cît și de posibilitatea răspîndirii masive a bolilor criptogamice care se pot trata cu acest produs. De aceea, experimentarea Captanului urmează a fi efectuată pe o scară cît mai largă, pentru a răspunde cerințelor legate de protecția plantelor.

Obținerea intermediarului perclormetilmercaptan (PCMM) constituie una dintre fazele cele mai dificile ale obținerii Captanului.

Cu toate că PCMM a fost sintetizat mai de mult [13, 14], în literatură lipsesc date asupra obținerii lui pe scară industrială și asupra tehnologiei respective. Astfel, în lucrările [15, 20] sînt descrise numai metode de laborator și într-o serie de brevete [21, 30] sînt redate date sumare referitoare la tehnologie.

Conform literaturii indicate pentru sinteza PCMM cu scop preparativ se folosește practic o singură metodă, și anume clorurarea sulfurii de carbon uscate, în prezența unor mici cantități de iod. În sinteză au loc următoarele reacții de bază:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3SCl + SCl_2; \quad (1)$$

$$2CS_2 + 5Cl_2 \longrightarrow 2CCl_3SCl + S_2Cl_2, \quad (2)$$

precum și o reacție secundară de formare a tetraclorurii de carbon:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2.$$

K l a s o n [14] a propus următorul mecanism al reacției:

$$CS_2 + Cl_2 \longrightarrow CSCl \cdot SCl;$$

$$2CSCl.SCl + Cl_2 \longrightarrow 2CSCl_2 + S_2Cl_2;$$

$$CSCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CSCl_4;$$

$$2CSCl_4 + Cl_2 \longrightarrow 2CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Una dintre greutățile esențiale în sinteza PCMM constă în faptul că sulfura de carbon se clorurează destul de ușor pînă la tetraclorură de carbon, ceea ce constituie de altfel o metodă cunoscută pentru obținerea acesteia. Clorurarea avansată a sulfurii de carbon este favorizată de temperaturi superioare celei de 30°C, de lumina ultravioletă, de supraclorurare și mai ales de prezența unor catalizatori, în primul rînd a fierului [31].

În aceste condiții, formarea tetraclorurii de carbon este atît de rapidă, încît practic nici nu se mai obține PCMM.

O altă dificultate importantă o constituie formarea unui amestec de substanțe lichide, în urma clorurării sulfurii de carbon. Izolarea PCMM din acest amestec prin distilare, chiar pe o coloană eficace, nu dă rezultate bune. Deosebit de dificilă este îndepărtarea monoclorurii de sulf, al cărei punct de fierbere este cu numai 10°C mai scăzut decît punctul de fierbere al PCMM.

De aceea, purificarea PCMM se face de obicei pe cale chimică, și anume prin transformarea clorurilor de sulf în alți compuși care pot fi mai ușor separați. Astfel, este semnalată descompunerea clorurilor de sulf prin tratarea cu un amestec de eteri și alcooli inferiori, formîndu-se clorurile de alchil respective, acid clorhidric, bioxid de sulf și sulf liber [25]. O altă metodă prevede oxidarea clorurilor de sulf cu trioxid de sulf, formîndu-se clorura de tionil [28]. Ar fi interesantă metoda care propune folosirea clorurilor de sulf drept agenți de clorurare a sulfurii de carbon în prezență de iod, obținîndu-se cantități suplimentare de PCMM și sulf liber [29]. Această metodă nu s-a reprodus în cercetările noastre preliminare.

În repetate rînduri se folosește descompunerea clorurilor de sulf prin hidroliză în mediu apos, mai ales prin antrenare cu vapori de apă [15, 20, 32]. În urma hidrolizei se degajă cantități importante de sulf liber, ceea ce îngreuiază procesul tehnologic. Pentru înlăturarea acestei dificultăți, hidroliza poate fi executată în prezența oxidanților, pentru a transforma sulful în stare născîndă în produse solubile în apă [21], sau în prezența bioxidului de sulf sau sulfiților, ceea ce duce la formarea politionaților și tiosulfaților [30].

Avînd în vedere importanța pe care o prezintă PCMM, atît în sinteza Captanului cît și în obținerea altor fungicide cu perspective de utilizare, în această lucrare se prezintă principalele rezultate privind obținerea perclormetilmercaptanului.

Partea experimentală

1. Clorurarea sulfurii de carbon

S-a studiat clorurarea sulfurii de carbon în flux continuu. Instalația a fost compusă dintr-un balon de sulfonare cu capacitatea 1,5 l, prevăzut cu agitator, termometru, barbotor, pentru introducerea clorului, tub pentru introducerea sulfurii de carbon, tuburi pentru descărcarea produsului și pentru aerisire.

Volumul util al reactorului a fost de circa 900 cm^3. Temperatura în reactor s-a menținut cu ajutorul unei băi cu apă și gheață. Clorul se introducea în mod continuu, măsurîndu-se cu un flowmetru, iar sulfura de carbon, conținînd cantitatea necesară de iod, se introducea cu ajutorul unei pompe dozatoare.

În cadrul studiului au fost cercetați parametrii esențiali, și anume: raportul molar clor: sulfură de carbon, temperatura de reacție, cantitatea de catalizator și productivitatea instalației.

Rezultatele obținute cu privire la influența parametrilor menționați asupra reacției sînt expuse în tabela 1.

Toate probele au fost prelucrate în condiții identice, descrise amănunțit în continuare. Randamentele în PCMM purificat au fost calculate față de clor, conform reacției (2). Practic însă are loc, într-o măsură destul de mare, și reacția (1), ceea ce înseamnă că randamentele față de clor sînt mai mari decît cele arătate.

Din rezultatele obținute rezultă că raportul molar clor: sulfură de carbon are un rol hotărîtor pentru desfășurarea reacției. Astfel, pe măsura micșorării raportului molar de la 2,5: 1 pînă la 1,8: 1, se observă o creștere importantă a randamentului, concomitent îmbunătățindu-se și calitatea PCMM. Aceasta poate fi explicată prin favorizarea reacției de supraclorurare (formare de CCl_4) în prezența cantităților mai mari de clor, fapt care duce la scăderea randamentelor. Totodată se formează cantități mai mari de cloruri de sulf, ceea ce determină calitatea inferioară a PCMM. Raportul molar optim Cl_2:CS_2 astfel determinat este de 1,8—1,66:1, ceea ce corespunde unei densități a amestecului brut de circa 1,60 la 20°C.

Tabela 1

I Nr. probei	II Debit de Cl, g/l/h	III Raport molar $Cl_2 : CS_2$	IV Temperatura de reacție, °C	V Cantitatea de iod față de CS_2, %	VI Durata probei, h	VII Amestecul de reacție brut de PCMM purificat						
						VIII Randament		d^{20}	VIII Randament		n_D^{20}	d^{20}
						g	%		g	%		
1	78	2,50:1	20±2	0,2	20,25	1 990	98,0	1,644	755	50,7	1,5702	1,687
2	78	2,20:1	20±2	0,2	20,25	2 069	98,2	1,635	907	61,0	1 5485	1,690
3	78	2,00:1	20±2	0,2	19,50	2 093	99,7	1,623	1 000	69,9	1,5448	1,693
4	78	1,80:1	20±2	0,2	13,50	1 523	101,2	1,608	751	75,8	1,5392	1,694
5	78	1,66:1	20±2	0,2	19,50	2 320	103,0	1,608	1 082	75,6	1,5394	1,694
6	78	1,50:1	20±2	0,2	14,25	1 705	100,6	1,587	684	65,5	1,5408	1,694
7	78	1,66:1	10±2	0,2	12,15	1 421	101,2	1,596	629	70,5	1,5400	1,695
8	78	1,66:1	30±2	0,2	13,25	1 486	97,0	1,590	642	66,0	1,5394	1,693
9	78	1,66:1	20±2	0,1	13,75	1 605	101,0	1,596	708	70,1	1,5406	1,694
10	78	1,66:1	20±2	0,4	14,00	1 623	100,3	1,598	749	72,9	1,5420	1,694
11	95	1,66:1	20±2	0,2	14,00	2 022	102,2	1,599	930	73,7	1,5403	1,695
12	130	1,66:1	20±2	0,2	12,50	2 398	99,5	1,593	1 081	70,7	1,5396	1,696
13	173	1,66:1	20±2	0,2	12,00	2 997	97,2	1,587	1 367	69,7	1,5399	1,695

Temperatura optimă de reacție este de circa 20°C (probele 5, 7, 8). Atît ridicarea, cît și scăderea temperaturii duc la rezultate mai slabe, în primul caz determinate de mărirea pierderilor și de favorizarea supraclorurării, iar în al doilea caz legate evident de viteza insuficientă a reacției.

Cantitatea de catalizator optimă este de circa 0,2% față de sulfura de carbon. Folosirea cantității duble de iod nu aduce avantaje, iar la micșorarea acestei cantități pînă la 0,1% se obține un randament mai scăzut (probele 5, 9, 10).

Productivitatea optimă a instalației se caracterizează prin debitul de clor de 95 g/l/h, ceea ce corespunde la 157 g de amestec brut de reacție pe oră (probele 5, 11, 12, 13). Pe măsura intensificării procesului, se micșorează paralel randamentul și densitatea amestecului brut, precum și randamentul în PCMM purificat. Procesul ar putea fi intensificat printr-o mai bună distribuire a reactanților.

După cum s-a arătat, literatura recomandă pentru clorurare folosirea sulfurii de carbon uscate pe clorură de calciu. Uscarea sulfurii de carbon îngreuiază procesul tehnologic, produsul fiind extrem de toxic și inflamabil.

Avînd în vedere că sulfura de carbon nu dizolvă decît cantități foarte mici de apă (0,198 volume apă pe 100 volume CS_2, la 22°C) [38] și se separă net de apa sub care este păstrată, aceasta s-a utilizat ca atare.

Într-adevăr, lucrînd în condițiile probei 11 din tabela 1, cu sulfură de carbon neuscată, s-a obținut PCMM cu un randament de 74,2%, avînd $n_D^{20} = 1{,}5400$ și $d^{20} = 1{,}695$, deci rezultate identice cu cele obținute pe baza sulfurii de carbon uscate.

Întrucît s-a stabilit necesitatea folosirii unui exces de sulfură de carbon la clorurare, exces care poate fi recuperat în proporție de circa 28% față de sulfura de carbon introdusă în reacție, s-a verificat și posibilitatea utilizării sulfurii de carbon recuperate. La clorurarea unui amestec format din 72% sulfură de carbon proaspătă și 28% sulfură de carbon recuperată în condițiile probei 11 din tabela 1, s-a obținut PCMM purificat, cu randament de 74,3%, avînd $n_D^{20} = 1{,}5403$ și $d^{20} = 1{,}694$; s-a stabilit astfel că sulfura de carbon recuperată poate fi reintrodusă în reacție.

2. Purificarea perclormetilmercaptanului

Purificarea PCMM a constat în următoarele operații: maturizarea amestecului brut de reacție, distilarea amestecului brut pentru îndepărtarea fracțiunilor ușoare, tratarea reziduului de la distilare cu apă și clor, uscarea și distilarea în vid.

Conform datelor din literatura de specialitate [17], este util ca amestecul brut de reacție să fie păstrat un timp oarecare pentru desăvîrșirea reacției, care constă probabil în reacționarea clorului dizolvat. În tabela 2 sînt expuse rezultatele obținute cu privire la durata maturizării.

Pe baza rezultatelor obținute s-a stabilit că timpul optim de maturizare este de 40—60 ore. Procesele care se petrec la maturizare pot fi observate și prin ridicarea densității amestecului brut în timpul maturizării.

În timpul distilării, temperatura amestecului brut din blaz a fost variată în intervalul 90—140°C. Rezultatele obținute sînt arătate în figura 1. Pe măsura ridicării temperaturii pînă la 120°C randamentul în PCMM purificat scade încet, iar cantitatea de fracțiuni ușoare crește rapid. Efectuînd distilarea pînă la 90°C se obține PCMM cu $n_D^{20} = 1{,}5420$, deci de calitate ceva mai slabă. S-a ales ca optimă temperatura maximă în blaz de 100°C. S-a observat că la această temperatură randamentul nu depinde de durata distilării, deci nu are loc descompunerea PCMM. La 120°C prelungirea timpului de distilare provoacă descompunerea parțială a produsului, rezultînd randamente scăzute.

Pentru separarea sulfurii de carbon de alte fracțiuni ușoare (diclorura de sulf și tetraclorura de carbon), amestecul brut de reacție a fost distilat pe o coloană cu 12 talere teoretice. Sulfura de carbon s-a

Tabela 2

I Nr. probei	II Durata maturizării, h	III Durata probei, h	IV d^{20} a amestecului brut după maturizare	V PCMM purificat			
				VI Randament		n_D^{20}	d^{20}
				g	%		
1	16	12,00	1,595	736	68,0	1,5397	1,695
2	40	13,00	1,598	845	72,0	1,5407	1,695
3	64	14,00	1,598	936	74,2	1,5400	1,695
4	88	13,75	1,598	912	73,6	1,5398	1,696

obținut în proporție de circa 11% față de amestecul brut de reacție, ceea ce corespunde la circa 28% față de sulfura de carbon luată pentru reacție.

În cadrul purificării propriu-zise s-a studiat influența temperaturii și a timpului de reacție, precum și cantitățile de clor și de apă folosite.

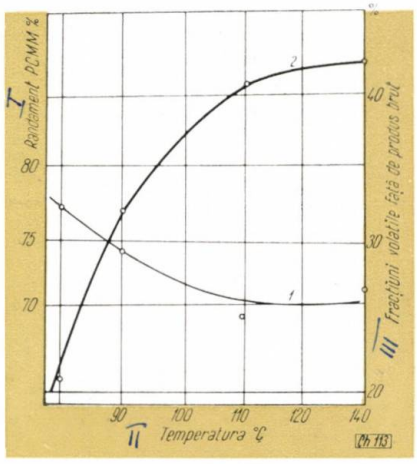


Fig. 1: *1* – PCMM;
2 – fracțiuni volatile.

Pentru purificare a fost folosit un balon de sulfonare cu capacitatea 1,5 l, prevăzut cu agitator, barbotor pentru introducerea clorului, pîlnie de picurare și termometru. În balon s-a introdus cantitatea necesară de apă și, sub agitare și răcire cu o baie de gheață și sare (reacția de hidroliză a clorurii de sulf fiind puternic exotermă), s-a picurat reziduul de la distilarea amestecului brut, barbotîndu-se concomitent clor cu un debit controlat. După terminarea reacției, straturile s-au separat într-o pîlnie de separare, iar stratul inferior s-a uscat pe clorură de calciu, după care a fost distilat în vid.

La efectuarea purificării la temperaturi între 0 și 10°C, 10–20°C și 20–30°C nu s-a observat nici o influență asupra randamentului sau calității PCMM. Totuși, la distilarea în vid a probelor purificate la 20–30°C, s-a format în blaz un mic reziduu cristalin, probabil clorura de triclormetilsulfonil. Aceasta înseamnă că la temperatura respectivă și PCMM este oxidat într-o mică măsură. Prin urmare, s-a ales ca optimă temperatura de 10–20°C.

Modificînd timpul de reacție între 1 și 3 ore nu s-a constatat nici o influență asupra randamentului, însă calitatea produsului purificat timp de o oră este mai slabă. Chiar în condițiile de laborator, răcirea devine foarte dificilă o dată cu scurtarea timpului de reacție. În consecință, timpul optim de reacție este cel de 2 ore.

Modificînd cantitățile de clor și apă pentru purificare s-au obținut rezultatele expuse în tabela 3.

Din aceste rezultate reiese că aplicarea unei cantități de clor care depășește pe cea necesară cu circa 40% nu influențează randamentul, ceea ce confirmă că PCMM nu este atacat de clor în condițiile de lucru alese. La întrebuințarea unei cantități de clor sub 0,32 g/g reziduu s-a observat formarea sulfului liber.

Tabela 3

Nr. probei	II Durata probei, h	III Cantitatea de clor, g/g reziduu	IV Cantitatea de apă, g/g reziduu	V PCMM purificat			
				VI Randament		n_D^{20}	d^{20}
				g	%		
1	14,00	0,45	1,15	936	74,2	1,5400	1,695
2	13,00	0,32	1,15	862	73,5	1,5400	1,695
3	13,25	0,32	0,9	895	75,1	1,5405	1,694
4	10,50	0,32	0,7	700	74,1	1,5413	1,693
5	10,00	0,32	0,5	674	74,8	1,5420	1,693

Cantitatea optimă de apă la purificare este de 0,9–1,15 g/g reziduu. Micșorarea acestei cantități duce la obținerea unui produs de calitate inferioară.

După cum s-a arătat, PCMM, după purificare, a fost uscat pe clorură de calciu și distilat în vid, obținîndu-se PCMM purificat cu următoarele caracteristici: p.f. 55°C/32 mm, 40°C/14 mm; $n_D^{20} = 1{,}5390 - 1{,}5410$; $d^{20} = 1{,}694 - 1{,}696$.

Literatura indică pentru PCMM pur: p.f. 65°C/50 mm [29], 51°C/25 mm [39]; $n_D^{20} = 1{,}5395$ [39], 1,5371 [40]; $d^{20} = 1{,}6937$ [40], 1,6947 [39], 1,6996 [41].

După purificare și distilare în vid PCMM poate să conțină o singură impuritate, și anume monoclorura de sulf. Puritatea PCMM a fost determinată printr-un calcul refractometric pentru un amestec compus din doi componenți, conform formulei:

$$\%\, S_2Cl_2 = 100 \frac{d_{S_2Cl_2}}{d_{PCMM}} \cdot \frac{n_D - n_{D_{PCMM}}}{n_{D_{S_2Cl_2}} - n_{D_{PCMM}}}. \qquad [42]$$

Pentru monoclorură de sulf, literatura [43] indică $d^{20} = 1{,}687$ și $n_D^{14} = 1{,}666$, ceea ce corespunde la $n_D^{20} = 1{,}662$; n_D^{20} al PCMM sintetizat s-a considerat 1,5410, deci cel mai dezavantajos. La efectuarea calculului, considerînd că indicele de refracție al PCMM pur este de 1,5395 sau 1,5371, s-a obținut un conținut de monoclorură de sulf de 1,22%, respectiv 3,11%. Prin urmare, PCMM distilat este de o puritate de cel puțin 97%.

S-a stabilit, de asemenea, că din punct de vedere economic este mai avantajos să se utilizeze pentru sinteza Captanului PCMM tehnic care rezultă după purificare, fără a se mai face uscarea și distilarea în vid. PCMM tehnic se caracterizează prin $n_D^{20} = 1{,}54$, $d^{20} = 1{,}664 - 1{,}667$ și o puritate de ~ 90%; impuritățile constau în sulfură de carbon, tetraclorură de carbon și monoclorură de sulf. Randamentul în produs tehnic obținut a fost de 85–88%.

În tabela 4 sînt arătate consumurile specifice de materii prime.

În concluzie rezultă următoarele:

– Parametrii optimi pentru obținerea perclormetilmercaptanului la faza de clorurare a sulfurii de carbon sînt: raportul molar $Cl_2 : CS_2$, 1,8 – 1,66 : 1; temperatura este de 20°C, productivitatea instalației în condițiile indicate fiind de circa 160 g amestec brut/l/h. La faza de purificare, temperatura optimă este de 10 – 20°C, iar timpul de reacție – 2 ore.

Tabela 4

Denumirea materialului	Consum specific, kg/kg		
	Teoretic	Pentru PCMM tehnic	Pentru PCMM distilat
Sulfură de carbon	0,406	0,52	0,61
Clor pentru sinteză	0,955	1,12	1,32
Clor pentru purificare	—	0,40	0,47
Iod	—	0,0015	0,0017

— Pentru clorurare se poate utiliza sulfura de carbon separată de apă, fără uscare.

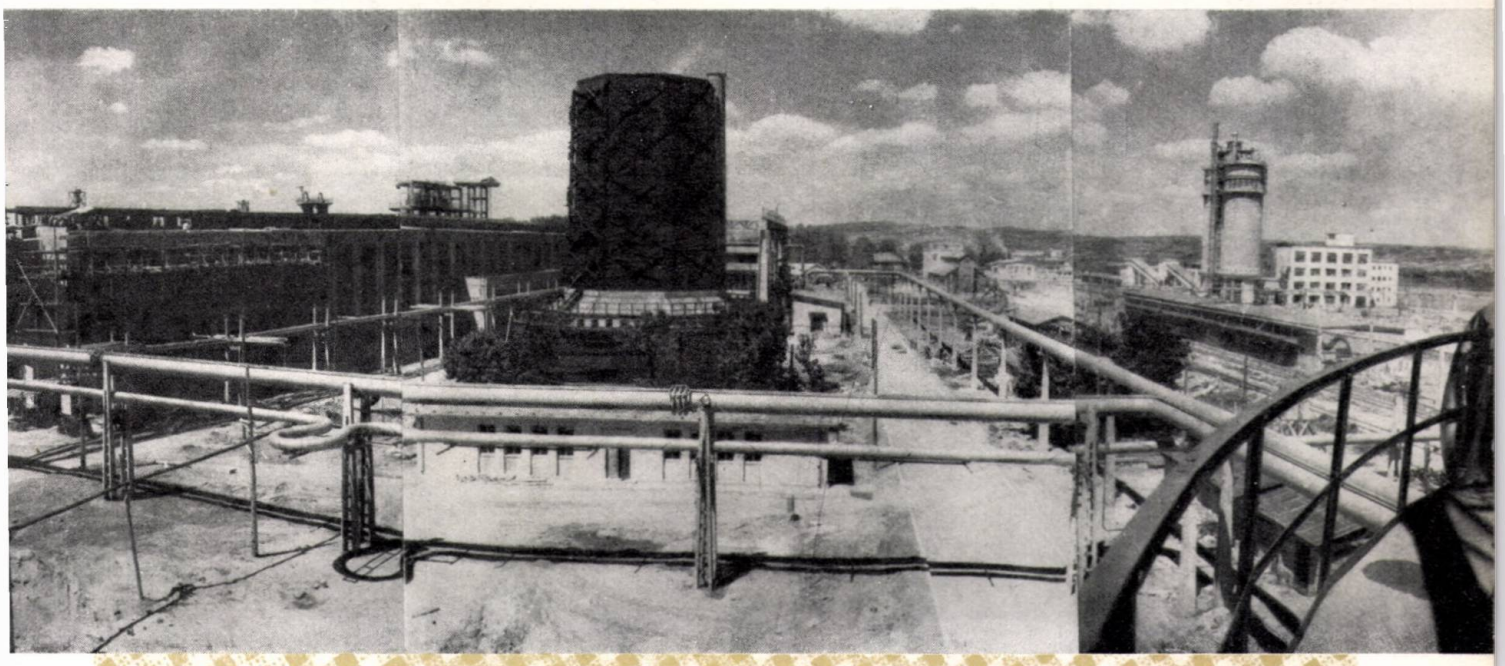
— Produsul obținut după purificare poate fi folosit direct la sinteza Captanului, fără a fi uscat și distilat.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Secției de agrochimie ICECHIM și prezentată la cea de-a V-a Sesiune de comunicări ICECHIM din ianuarie 1962.

La această lucrare au contribuit și tov. E. Ionescu, M. Cramba și C. Ghenu.

BIBLIOGRAFIE

1. Popa, C., Velniceriu, A. În: Rev. Chim., **11**, nr. 5, mai 1960, p. 375.
2. Mässing, W. În: Angew. Chemie, **67**, 1955, p. 83.
3. Sumakova, A. A. În: Jurn. vsesoiuznogo him. obsc. im. Mendeleeva, **5**, 1960, p. 285.
4. Melnikov, N. N., Sokolova, E. N., Trunov, P. P., Brusenina, G. I. În: Jurn. prikl. him., **24**, 1961, p. 2550.
5. Borzini, G., Montarulli, A. În: Ann. Sper. Agrar., **9**, 1955, p. 553.
6. Harvey, J. M. În: Phytopathology, **45**, 1955, p. 137.
7. Byrde, R. J. W., Clarke, G. M., Harper, C. W. În: Ann. Rep. Agr. Hort. Research Sta., Long. Ashton Bristol, 1957, p. 93; C.A. **53**, 1959, 9555 **d**.
8. Dobreţov, A. N. În: Biul. Naucino-Tehn. Inform. Krasnoiarsk. Naucino — Issled. Inst. Selsk. Hoz., nr. 3, 1958, p. 76.
9. Leach, L. D., Garber, R. H., Lange, W. H. În: Plant. Disease Reptr. Suppl., **259**, 1959, p. 213.
10. Munnecke, D. E. În: Phytopathology, **48**, 1958, p. 581.
11. Barner, J. În: Angew. Chemie, **72**, 1960, p. 77.
12. Anderson, E. J., Shaw, F. R., Sutherland, D. J. În: J. Econ. Entomol., **50**, 1957, p. 570.
13. Rathke, B. În: Ann. **167**, 1873, p. 195.
14. Klason, P. În: Ber., **20**, 1887, p. 2376.
15. Auterieth, W., Hefner, H. În: Ber., **58**, 1925, p. 2151.
16. Frankland, P. F., Challenger, F., Webster, D. În: J. Soc. Chem. Ind., **39**, 1920, p. 256, *T*; C. A. **14**, 1920, p. 3068.
17. Helfrich, O. B., Raid, E. E. În: J. Am. Chem. Soc., **43**, 1921, p. 591.
18. Schechter, M. S., Haller, H. L. În: J. Am. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 1764.
19. Sanna, G., Stefano, S. În: Gazz. Chim. Ital., **72**, 1942, p. 305.
20. Dyson, G. M. În: Org. Synth. Coll., vol. I, p. 502.
21. * * * Brevet englez, 742040; C.A., **51**, 1956, p. 1243**d**.
22. Klason, P. Brevet german, 83124; Ber., **28**, Ref. 942, 1895.
23. Jonas, H. Brevet german, 910297; C.A., **49**, 1955, 3239 **d**.
24. Jonas, H. Brevet german, 915335; C.A., **48**, 1954, 13183 **c**.
25. Kamlet, M. J. Brevet S.U.A., 2545285; C.A., **45**, 1951, 4431 **g**.
26. Ohsol, E. O., Carlson, C. S., Hudson, B. E. Brevet S.U.A., 2575290; C.A., **46**, 1952, 8144 **d**.
27. Putt, H. M., Boggs, W. Brevet S.U.A., 2647143; C.A., **48**, 1954, 8250 **h**.
28. Kamlet, M. J. Brevet S.U.A., 2664442; C.A., **48**, 1954, 3384 **a**.
29. Churchill, J. W., Brevet S.U.A., 2666081; C.A., **48**, 1954, 12789 **c**.
30. Jonas, H. Brevet S.U.A., 279969; C.A., **51**, 1957, 4412 **f**.
31. Sosnovsky, G. În: Chem. Rev., **58**, 1958, p. 509.
32. Zbirovsky, M. În: Chem. Prumysl., **10**, 1960, p. 116.
33. Melnikov, N. N. În: Jurn. vsesoiuznogo him. obsc. im. Mendeleeva, **5**, 1960, p. 242.
34. Wazffler, R., Gasser, R., Margot, A., Gysin, H. În: Experientia, **11**, 1955, p. 265.
35. Zbirovsky, M., Ettel, V. În: Chem. Listy, **52**, 1958, p. 105.
36. Melnikov, N. N., Sokolova, E. M., Trunov, P. P. În: Jurn. obsc. himii, **29**, 1959, p. 529.
37. Iuriev, Iu. K., Zefirov, N. S. În: Jurn. obsc. himii, **30**, 1960, p. 855.
38. * * * Slovaki organiceskih soied., vol. **I**, p. 397.
39. Douglass, I. B., Martin, F. T., Addor, R. În: J. Org. Chem., **16**, 1951, p. 1927.
40. Fehér, F., Berthold, H. I. În: Z. anorg. u. allgem. Chem., **284**, 1956, p. 60.
41. Briscoe, H. V. A., Peel, J. B., Robinson, P. L. În: J. Chem. Soc., 1929, p. 1048.
42. Ioffe, B. V., Refraktometriceskie metodî v himii, Leningrad, 1960.
43. * * * Spravocinik himika, vol. **II**, 1951.



Combinatul chimic Făgăraș — complexul de îngrășăminte azotoase.

M. Ilisei, Paulina Ciocoiu,

Date de echilibru privind sisteme compuse din hidrocarburi C_5 și solvenți de distilare extractivă*

R. Rusu și M. Georgescu

În procesele petrochimice se pune foarte adesea problema separărilor pe clase de hidrocarburi sau de componenți individuali din seria hidrocarburilor.

Dacă pentru separarea aromaticelor din amestecul lor cu alte hidrocarburi s-a impus aproape exclusiv metoda extracției, la separarea hidrocarburilor nesaturate olefinice și diolefinice se folosește distilarea extractivă.

Distilarea extractivă este un mijloc de separare prin extracție vapori-lichid, fiind definită prin solubilități și echilibre $V-L$ ale componenților care se separă în prezența solventului. Acesta din urmă modifică volatilitățile relative ale componenților, ușurînd separarea lor din amestecuri în care punctele de fierbere sînt apropiate și din amestecuri neideale sau azeotrope.

Pentru determinarea echilibrelor $V-L$ în condițiile de lucru din coloanele de distilare extractivă este deosebit de importantă cunoașterea coeficienților de activitate ai componenților în prezența solventului. Din valorile acestor coeficienți, determinate la temperaturi variate și la diluție infinită în solvent, se pot deduce prin calcul cele mai multe dintre datele importante ale procesului de separare.

O condiție esențială a funcționării în bune condiții a unei coloane de distilare extractivă este evitarea formării a două faze lichide în interiorul ei. Pentru aceasta trebuie să se cunoască domeniile de miscibilitate mutuală a componenților cu solventul. Ținînd seamă de aceste date, se aleg astfel de condiții de lucru încît să se asigure în coloană o singură fază lichidă, în care variază numai concentrația componenților în solvent.

Scopul acestei lucrări a fost de a stabili datele de solubilitate mutuală și de echilibre $V-L$, necesare pentru separarea hidrocarburilor nesaturate C_5 prin distilare extractivă.

Componenții puri, necesari pentru efectuarea lucrării, au fost obținuți din gazolină și din produșii de dehidrogenare catalitică a unor fracțiuni de hidrocarburi C_5. Separarea și purificarea componenților individuali din amestecurile complexe în care se găseau s-au efectuat prin distilare fracționată fină repetată, distilare extractivă și chemosorbție. Componenții astfel obținuți au avut, aproape fără excepție, purități de peste 99%.

Solvenții studiați — furfurolul, acetonitrilul și dimetilformamida — au fost de purități variind între cea de reactiv (redistilat în vid) și cea de solvent tehnic. Nu au fost constatate diferențe mari datorită acestor variații calitative ale solvenților, aceste diferențe încadrîndu-se între limitele de precizie a metodelor de lucru folosite.

Pentru determinarea solubilităților mutuale, s-a folosit o metodă de lucru analogă cu cea cunoscută în laboratoarele de petrol pentru determinarea «punctului de anilină». În acest scop, s-a utilizat

* Referat prezentat la sesiunea de comunicări științifice a Institutului PETROCHIM, Ploiești, iunie 1961.

o fiolă de 15 cm^3, din sticlă groasă, cu șlif, închizîndu-se perfect etanș cu însuși șliful termometrului, al cărui rezervor pătrunde pînă aproape de fundul fiolei. În fiolă se introduc componenții cîntăriți. Încălzirea fiolei se face în baie de apă, pînă la temperaturi de 80°C, și în baie de glicerină, peste 80°C. Agitarea fiolei se face manual. Se urmărește dispariția opalescenței la încălzire și apariția ei la răcire.

De remarcat este faptul că temperatura de solubilitate mutuală este influențată în mod neglijabil de presiunea care se dezvoltă în fiolă, în cursul determinării.

Determinările de solubilități mutuale s-au limitat numai la sistemele de hidrocarburi C_5 cu furfurol, acest solvent prezentînd un interes deosebit în legătură cu scopul lucrării. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelele 1—5 și figurile 1 și 2.

Prezența anumitor aditivi în furfurol influențează considerabil calitățile acestuia ca solvent de distilare extractivă. Unul dintre aceștia este apa. Influența apei se evidențiază printr-o ușoară mărire a selectivității solventului o dată cu micșorarea «solubilității» hidrocarburilor în solvent. Prin «solubilitate» se înțelege în acest caz concentrația hidrocarburilor în solvent în condiții de echilibre $V-L$. Din tabelele de solubilitate mutuală se constată însă că prezența apei scade și solubilitatea hidrocarburilor lichide în solvent.

Adăugarea apei în furfurol pentru distilarea extractivă urmărește însă, în primul rînd, micșorarea punctului de fierbere a solventului, reducînd astfel reacțiile de descompunere, polimerizare și copolimerizare ale acestuia cu hidrocarburile nesaturate.

Pentru determinarea coeficienților de activitate a fost folosită metoda ebuliometrică, fiind considerată mai simplă și suficient de exactă pentru scopul urmărit. Sînt cunoscute în această privință deficiențele pe care le prezintă aparatele de echilibru uzuale la cercetarea sistemelor parțial miscibile.

Principiul metodei ebuliometrice de determinare a coeficienților de activitate constă în următoarele:

Se introduce în ebuliometru un amestec de compoziție bine determinată prin cîntărire, constînd din 6—9% moli hidrocarbură și 94—91% moli solvent; ultimul poate fi solvent pur sau amestecat cu un aditiv.

Se aduce amestecul la fierbere la o presiune determinată, apreciindu-se punctul de fierbere cu o precizie de 0,2°C.

Echilibrul $V-L$ realizat în ebuliometru poate fi exprimat prin ecuația:

$$\pi = P_H \gamma_H X_H + P_S \gamma_S X_S, \qquad (1)$$

sau în cazul cînd există și un aditiv:

$$\pi = P_H \gamma_H X_H + P_S \gamma_S X_S + P_A \gamma_A X_A, \qquad (2)$$

în care:

π este presiunea totală a sistemului (mm col. Hg);
P — presiunea componentului pur la temperatura de fierbere a sistemului (mm col. Hg);
X — concentrația componentului în faza lichidă (fr. mol);
γ — coeficientul de activitate.

Tabela 1

SOLUBILITĂȚILE MUTUALE IZOPENTAN-FURFUROL ANHIDRU

$i-C_5$, % greutate	Furfurol, % greutate	Temperatura, °C	$i-C_5$, % greutate	Furfurol, % greutate	Temperatura, °C	$i-C_5$, % greutate	Furfurol, % greutate	Temperatura, °C
5,0	95,0	4,7	16,8	83,2	66,5	92,5	7,5	38,2
6,2	93,8	23,7	79,5	20,5	78,0	93,7	6,3	31,7
8,4	91,6	33,3	86,0	14,0	61,1	95,3	4,7	21,3
9,4	90,6	38,4	87,0	13,0	58,8	97,0	3,0	14,2
11,8	88,2	45,2	90,6	9,4	44,2			
13,6	86,4	54,3	91,5	8,5	39,6			

Tabela 2

SOLUBILITĂȚILE MUTUALE IZOPENTAN-FURFUROL CU 4,5% APĂ

$i-C_5$, % greutate	Solvent, % greutate	Temperatura, °C	$i-C_5$, % greutate	Solvent, % greutate	Temperatura, °C	$i-C_5$, % greutate	Solvent, % greutate	Temperatura, °C
2,0	98,0	20,8	12,6	87,4	67,0	90,0	10,0	58,0
3,3	96,7	25,2				92,5	7,5	44,7
4,5	95,5	31,5				95,0	5,0	26,5
6,2	93,8	38,6						

Tabela 3

SOLUBILITĂȚILE MUTUALE 2-METIL-2-BUTENĂ-FURFUROL ANHIDRU

2-metil-2-butenă, % greutate	Furfurol, % greutate	Temperatura, °C
24,4	75,6	12,8
31,5	68,5	23,0
36,5	63,5	26,5
49,5	51,5	28,2
61,0	39,0	28,3
73,3	26,7	23,4
85,5	14,5	9,5

Tabela 4

SOLUBILITĂȚILE MUTUALE 2-METIL-2-BUTENĂ-FURFUROL CU 2,5% APĂ

2-metil-2-butenă, % greutate	Solvent, % greutate	Temperatura, °C
23,4	76,6	33,6
36,2	63,8	48,0
51,0	49,0	49,5
63,0	37,0	46,5
70,3	29,7	39,4
85,0	15,0	20,0

Tabela 5

SOLUBILITĂȚILE MUTUALE 2-METIL-2-BUTENĂ-FURFUROL CU 4,4% APĂ

2-metil-2-butenă, % greutate	Solvent, % greutate	Temperatura, °C
12,0	88,0	39,0
23,6	76,4	58,2
40,2	59,8	68,5
69,1	30,9	55,8
84,0	16,0	30,4

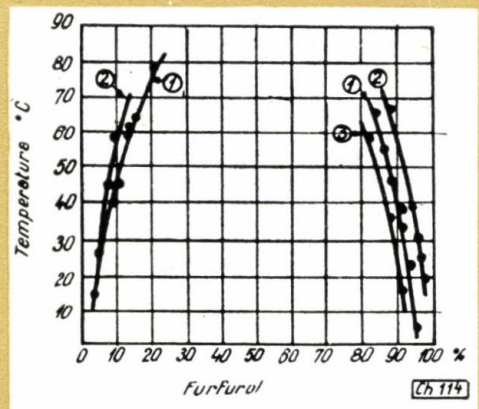


Fig. 1. Solubilitatea izopentanului în furfurol cu:
1—0% apă; *2*—4,5% apă; *3*—10% *p*-xilen.

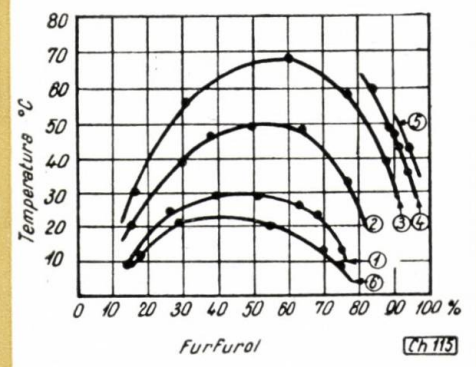


Fig. 2. Solubilitatea 2-metil-2-butenei în furfurol cu:
1—0% apă; *2*—2,5% apă; *3*—4,4% apă; *4*—4,95% apă; *5*—5,1% apă; *6*—10% *p*-xilen.

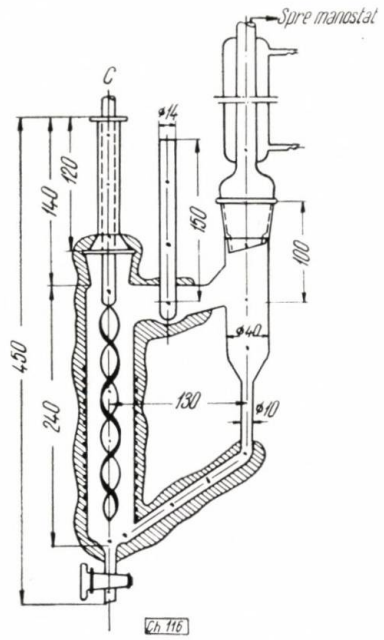


Fig. 3. Ebuliometru.

Indicii H, S și A se referă respectiv la hidrocarburi, solvent și aditiv.

În condițiile de echilibru realizate și ținînd seamă de anumite considerente constructive speciale ale aparatului (fig. 3), se pot admite anumite ipoteze simplificatorii raționale, care să permită rezolvarea ecuației de echilibru.

Astfel, aparatul de concepție originală este construit în așa fel încît spațiul vaporilor este foarte mic în raport cu cel ocupat de lichid; lichidul este agitat puternic în zona de încălzire, pentru a nu se produce supraîncălziri, iar vaporii condensați sînt antrenați imediat într-un curent viu de recirculare a lichidului. În aceste condiții se poate admite că lichidul are, la echilibru, o compoziție X_H și X_S aproximativ egală cu cea a amestecului inițial introdus în aparat. Totodată, X_S fiind mai mare decît 0,9, se poate considera coeficientul de activitate γ_S egal cu unitatea (se știe, în această privință, că eroarea maximă posibilă în această ipoteză este de ordinul 2% pentru o valoare $\gamma = 5-10$).

Presiunile P_H și P_S se calculează la temperatura de fierbere, folosindu-se date din tabele. Interpolările au fost făcute folosindu-se ecuații de tip Antoine.

În ecuația (1), singura necunoscută rămîne γ_H care se calculează înlocuind valorile cunoscute în ecuația:

$$\gamma_H = \frac{\pi - P_S \gamma_S X_S}{P_H X_H}. \qquad (3)$$

Au fost studiate și sisteme în care s-a introdus apă ca aditiv. În acest caz, au fost determinați în prealabil coeficienții de activitate pentru sistemul solvent-apă, în același mod. Acești coeficienți, recalculați pentru compoziția solvent-apă utilizată în solventul mixt, au fost apoi introduși în calcul, împreună cu celelalte date cunoscute din sistemul hidrocarbură-solvent mixt, deducîndu-se γ_H prin ecuația (4):

$$\gamma_H = \frac{\pi - (P_S \gamma_S X_S + P_A \gamma_A X_A)}{P_H X_H}. \qquad (4)$$

Ecuațiile (3) și (4) dau valoarea coeficientului de activitate pentru o concentrație finită a hidrocarburii în solvent. Este însă important să se cunoască valorile pe care le au coeficienții de activitate la diluție infinită a hidrocarburii în solvent și la concentrații variate. Pentru aceasta s-a făcut uz de ecuațiile Margules:

$$\log \gamma_1 = X_2^2 [A_{1-2} + 2 X_1 (A_{2-1} - A_{1-2})]; \qquad (5a)$$

$$\log \gamma_2 = X_1^2 [A_{2-1} + 2 X_2 (A_{1-2} - A_{2-1})]. \qquad (5b)$$

A_{1-2} și A_{2-1} sînt constante, reprezentînd valorile terminale (maxime) ale curbelor coeficienților de activitate. Astfel:

dacă $X_1 = 0$, $\log \gamma_1^0 = A_{1-2}$ și $\log \gamma_2 = 0$;

sau dacă $X_2 = 0$, $\log \gamma_2^0 = A_{2-1}$ și $\log \gamma_1 = 0$.

Dacă în ecuația (5a) X_1 tinde către zero, termenul $2X_1(A_{2-1} - A_{1-2})$ este neglijabil și ecuația devine:

$$\log \gamma_1 = A_{1-2} \cdot X_2^2, \tag{6}$$

sau

$$\log \gamma_1 = \log \gamma_0 \cdot X_2^2,$$

în care γ_0 este coeficientul de activitate la diluție infinită a componentului 1.

Din ecuația (6) se deduce γ_0:

$$\gamma_0 = \gamma_1^{1/X_2^2} \tag{7}$$

Ecuația (7) reprezintă o altă formă a ecuației Margules, care permite să se calculeze coeficientul de activitate la diluție infinită. Adaptată la semnele convenționale ale sistemului hidrocarbură-solvent, ecuația (7) devine:

$$\gamma_{H_0} = \gamma_H^{1\,X_S^2} \tag{8}$$

Folosind datele experimentale rezultate din ecuațiile (3) și (4) și posibilitățile de calcul oferite de ecuațiile Margules (5) și (8), se pot obține coeficientul de activitate la diluție infinită a hidrocarburii în solvent și curba de variație a coeficientului de activitate, în funcție de concentrație, la temperatura determinării (fig. 4 și 5).

Asemenea date au fost obținute pentru fiecare sistem binar hidrocarbură-solvent. Din ele se deduc volatilitățile relative ale hidrocarburilor, în prezența solventului, prin ecuația:

$$\alpha_S = \frac{\gamma_1^{P_1}}{\gamma_2^{P_2}} \tag{9}$$

în care P_1/P_2 este volatilitatea relativă a celor două hidrocarburi în lipsa solventului, iar γ_1/γ_2 reprezintă creșterea volatilității relative (factorul de îmbogățire) datorită prezenței solventului.

În tabelele 6, 7 și 8 se pot vedea coeficienții de activitate ai hidrocarburilor, C_5 saturate și nesaturate în furfurol, acetonitril și dimetilformamidă, determinați prin metoda ebuliometrică descrisă. De asemenea, în tabela 9 se dau volatilitățile relative ale hidrocarburilor C_5 în prezența solvenților, calculate din coeficienții de activitate la temperaturi medii corespunzătoare determinărilor.

Datele obținute au permis realizarea de instalații experimentale eficace de distilare extractivă, care să efectueze separarea și purificarea înaintată a hidrocarburilor nesaturate și saturate C_5.

Aceleași date au oferit posibilitatea alegerii raționale a solvenților celor mai potriviți scopului urmărit

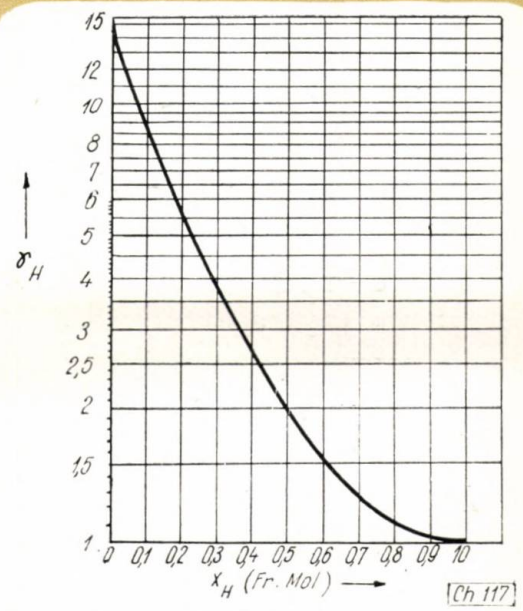


Fig. 4. Curba $\gamma_H = f(X_H)$ pentru sistemul izopentan—furfurol.

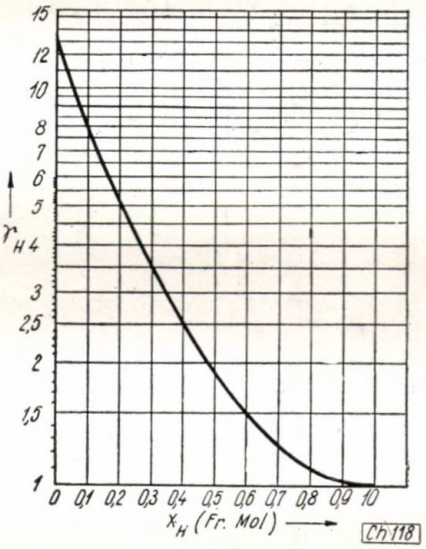


Fig. 5. Curba $\gamma_H = f(X_H)$ pentru sistemul *n*-pentan—furfurol.

Tabela 6

COEFICIENȚII DE ACTIVITATE AI HIDROCARBURILOR C_5 LA DILUȚIE INFINITĂ, ÎN FURFUROL ANHIDRU

Component hidrocarbură C_5	Temperatura, °C	γ_{H_0}
n-pentan	44,7	13,3
	50,0	12,8*
i-pentan	35,5	14,5
	40,0	14,3
2-metil-1-butenă	62,0	5,5
2-metil-2-butenă	64,6	6,1
	66,6	5,9
	67,3	5,8
izopren	73,0	4,1
	79,5	3,8
	89,5	3,5

* Se citează, din literatură, aceeași valoare determinată de P. K. Baumgarten și J. A. Gerster: Ind. Engng. Chem. **46**, 1954, p. 2396—2400.

Tabela 7

COEFICIENȚII DE ACTIVITATE AI HIDROCARBURILOR C_5 LA DILUȚIE INFINITĂ, ÎN ACETONITRIL ȘI ACETONITRIL-APĂ

Component hidrocarbură C_5	AcN		AcN + 10% moli apă		AcN + 15% moli apă	
	Temperatura, °C	γ_{H_0}	Temperatura, °C	γ_{H_0}	Temperatura, °C	γ_{H_0}
n-pentan	39,5	17,5	—	—	—	—
i-pentan	30,0	17,0	—	—	34,7	24,3
2-metil-1-butenă	52,0	7,5	—	—	—	—
2-metil-2-butenă	50 – 53	8,3	45 – 49	10,6	43 – 47	13,0
izopren	52 – 60	4,4	—	—	51 – 54	6,4

Tabela 8

COEFICIENȚII DE ACTIVITATE AI HIDROCARBURILOR C_5 LA DILUȚIE INFINITĂ, ÎN DIMETILFORMAMIDĂ

Component hidrocarbură C_5	DMF		DMF 13% moli apă	
	Temperatura, °C	γ_{H_0}	Temperatura, °C	γ_{H_0}
n-pentan	59 – 68	10,2	—	—
i-pentan	51	9,6	37 – 51	10,6
2-metil-1-butenă	70 – 77	4,7	—	—
2-metil-2-butenă	79 – 82	5,3	76 – 82	5,4
izopren	88 – 96	2,4	90 – 97	2,7

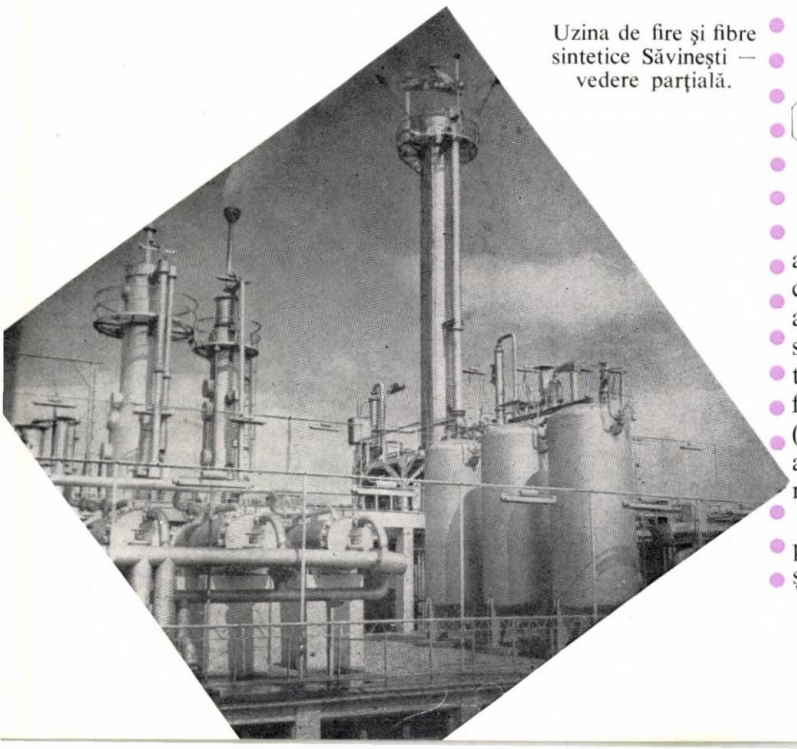
Tabela 9

VOLATILITAȚILE RELATIVE MEDII ALE HIDROCARBURILOR C_5 ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURĂ 40 – 70°C

Componenți		$\alpha_0 = P_1/P_2$	$\alpha_S = \gamma_1 \cdot P_1 / \gamma_2 \cdot P_2$		
1	2		furfurol	acetonitril	dimetilformamidă
i-pentan	*n*-pentan	1,31	1,41	1,31	1,23
i-pentan	2-metil-1-butenă	1,08	2,47	2,52	2,20
i-pentan	2-metil-2-butenă	1,38	3,10	2,83	2,50
i-pentan	izopren	1,18	3,90	4,56	4,72
2-metil-2-butenă	izopren	0,85	1,26	1,61	1,88

în procesele studiate, și a stabilirii condițiilor de lucru optime de separare prin distilare extractivă.

Metoda ebuliometrică de determinare a coeficienților de activitate s-a dovedit de o precizie satisfăcătoare pentru calcule tehnice, avînd totodată și avantajul de a fi expeditivă.



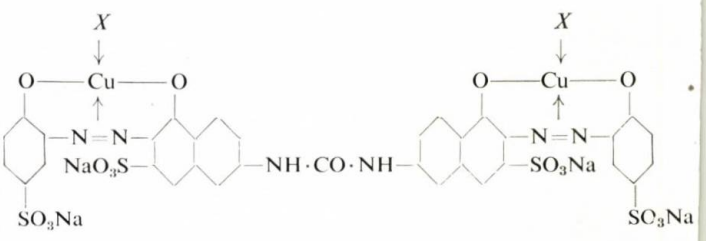
Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești — vedere parțială.

Contribuții la prepararea direct rezisten

H. SANIELEVICI, L. TEODORESCU și R. PASCALIDE

Colorantul Rubiniu direct rezistent L2A — care corespunde colorantului I.G. cu denumirea Siriuslichtrubin BBL — este un colorant disazoic, derivat de uree, complexat cu cupru.

În literatură se indică pentru acest colorant, care se obține din acidul *o*-anisidin-*p*-sulfonic și acid carbonil I (acid ecarlat), următoarea formulă:



Din formula care reprezintă un complex de cupru al unei combinații *o*,*o'*-dioxiazoice, rezultă că la complexarea cu cupru se produce o eliminare totală a grupelor metil, proces care are loc deseori în cazuri similare. Reiese că utilizînd în locul acidului 1-metoxi-2-aminobenzen-4-sulfonic (acidul *o*-anisidin *p*-sulfonic) acidul 2-aminofenol-4-sulfonic în care grupa (OCH_3) este înlocuită cu o grupă (OH) s-ar obține același colorant. Conform formulei ar trebui să rezulte în final același colorant.

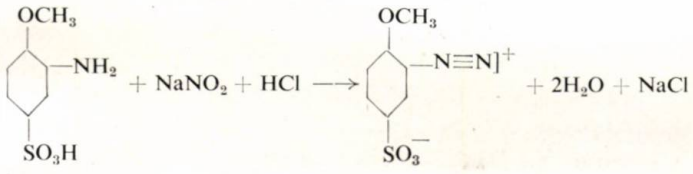
În laborator s-a încercat prepararea colorantului pornind atît de la acidul *o*-anisidin-*p*-sulfonic, cît și de la acidul aminofenol-*p*-sulfonic.

colorantului Rubiniu

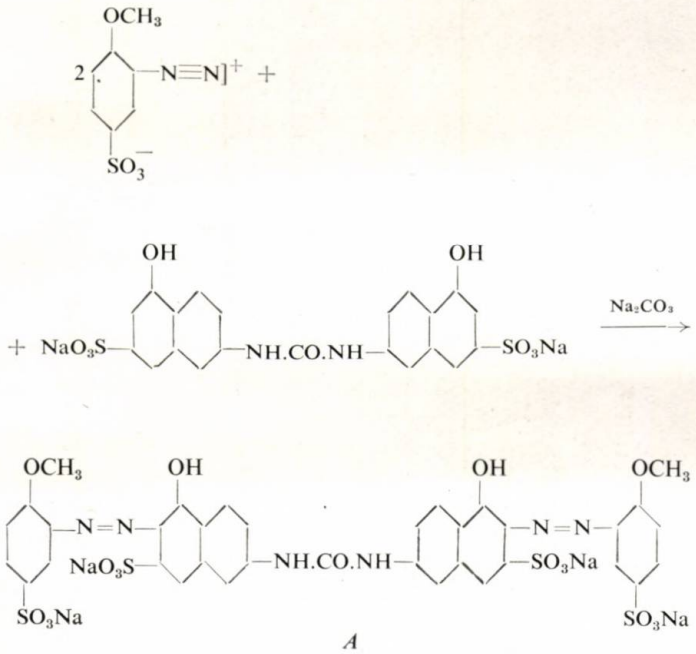
L2A

Obținerea colorantului din acid *o*-anisidin-*p*-sulfonic trece prin următoarele faze:

1. Diazotarea a doi moli de acid *o*-anisidin-*p*-sulfonic:

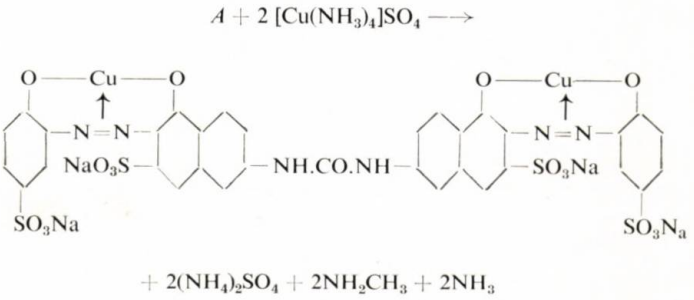


2. Cuplarea diazoderivatului cu un mol de acid carbonil I în mediu alcalin:



A

3. Complexarea cu cupru a colorantului disazoic intermediar cu complex cupro-amoniacal:



Prepararea colorantului din acid *o*-aminofenol-*p*-sulfonic trece prin aceleași faze.

Produșii intermediari, acidul *o*-anisidin-*p*-sulfonic, acidul *o*-aminofenol-*p*-sulfonic, precum și acidul carbonil I au fost cercetați și obținuți în cadrul sectorului coloranți din ICECHIM.

Analiza coloristică și cea cromatografică au arătat că nu sînt identici coloranții obținuți prin cele două metode.

Partea experimentală

1. *Obținerea colorantului pornind de la acidul* o-*anisidin*-p-*sulfonic*. Se diazotează un mol de acid *o*-anisidin-*p*-sulfonic la temperatura de 3—5°C cu $NaNO_2$, în mediu de acid clorhidric, cînd se obține o soluție de diazoderivat. Peste soluția alcalină din 0,5 moli acid carbonil I se toarnă soluția de diazoniu. Temperatura la cuplare este de 8—12°C. Cuplarea are loc la *p*H $\simeq$ 8—8,5 și este terminată în 2—3 ore.

Final se obține un colorant intermediar disazoic roșu intens, cu rezistențe slabe. Pentru realizarea complexării cu cupru a colorantului în condiții optime, acesta se supune unei operații de acidulare, urmată de alcalinizare și salifiere, cînd colorantul reprecipită fin și se complexează repede cu complex cupro-amoniacal. Cuprarea are loc la 80—90°C, timp de 4 ore; *p*H-ul în timpul cuprării este de 7—7,5. La sfîrșitul reacției se degajă metilamină. Colorantul final se obține după filtrare și uscare la 80°C.

2. *Obținerea colorantului din acid* o-*aminofenol*-p-*sulfonic*. Se diazotează un mol de acid *o*-aminofenol-*p*-sulfonic la temperatura de 12—15°C, timp de o oră cu $NaNO_2$ în mediu de HCl, obținîndu-se o soluție de diazoderivat. La soluția alcalină din 0,5 moli acid carbonil I se adaugă diazoderivatul. Temperatura în timpul cuplării este de 8—12°C, iar *p*H-ul este 8. Cuplarea este terminată în 2—3 ore. Colorantul intermediar obținut, de culoare roșie-violacee, virează la *p*H-uri diferite.

Complexarea cu cupru a colorantului intermediar în condiții bune se face în mediu de acetat de sodiu, cu soluție de sulfat de cupru. În timpul cuprării, *p*H-ul este 5—6, iar temperatura 75—80°C. Timpul de cuprare este de o oră. După răcire, acidulare, salifiere și filtrare, se obține colorantul final, mai violaceu decît cel obținut din acidul *o*-anisidin-*p*-sulfonic.

Controlul coloristic și cromatografic

Coloranții obținuți s-au supus controlului coloristic de către Laboratorul central coloristic. Controlul coloristic s-a efectuat prin probe de vopsire în baie cu NaCl 20%, la 95°C, timp de 40 min, și prin determinarea rezistențelor la lumină și spălare.

Controlul cromatografic s-a efectuat pe hîrtie Whatmann nr. 1, în poziție orizontală, folosindu-se diverși eluanți. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu eluantul avînd următoarea compoziție:

— piridină 48 ml;
— apă 44 ml;
— alcool izoamilic 8 ml.

În urma probelor coloristice s-a constatat că, pornind de la acidul *o*-aminofenol-*p*-sulfonic, se obține un colorant cu o nuanță mai violetă decît aceea a colorantului obținut din acidul *o*-anisidin-*p*-sulfonic. Rezistențele la lumină și spălare sînt aceleași.

Analiza cromatografică a colorantului obținut din acid *o*-aminofenol-*p*-sulfonic a arătat că produsul este unitar.

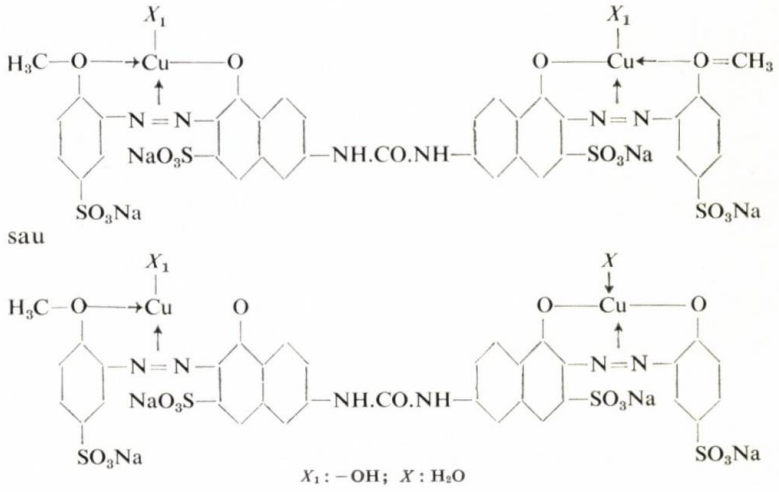
Analiza cromatografică a colorantului obținut din acidul *o*-anisidin-*p*-sulfonic a indicat că produsul se compune din doi coloranți, unul identic cu cel obținut din acid aminofenolsulfonic și altul cu R_f mai mare (migrează în exterior). Acesta din urmă, care nu este colorant necuprat (ceea ce s-a constatat prin cromatograme comparative cu colorantul necuprat), dă o nuanță mai roșiatică colorantului obținut din acid *o*-anisidin-*p*-sulfonic.

Concluzii

Din rezultatele experimentale reiese că la cuprarea colorantului din acid *o*-anisidin-*p*-sulfonic demetilarea la grupele metoxi nu este totală. Dacă demetilarea ar fi totală, s-ar obține prin ambele metode de preparare același colorant, corespunzător formulei indicate în literatură.

Colorantul obținut din acid *o*-anisidin-*p*-sulfonic este deci un amestec de colorant demetilat total — mai violaceu, și un colorant cu o nuanță mai roșiatică, la care demetilarea nu are loc sau are loc parțial, știind că legătura complexă se poate stabili și cu grupe metoxi.

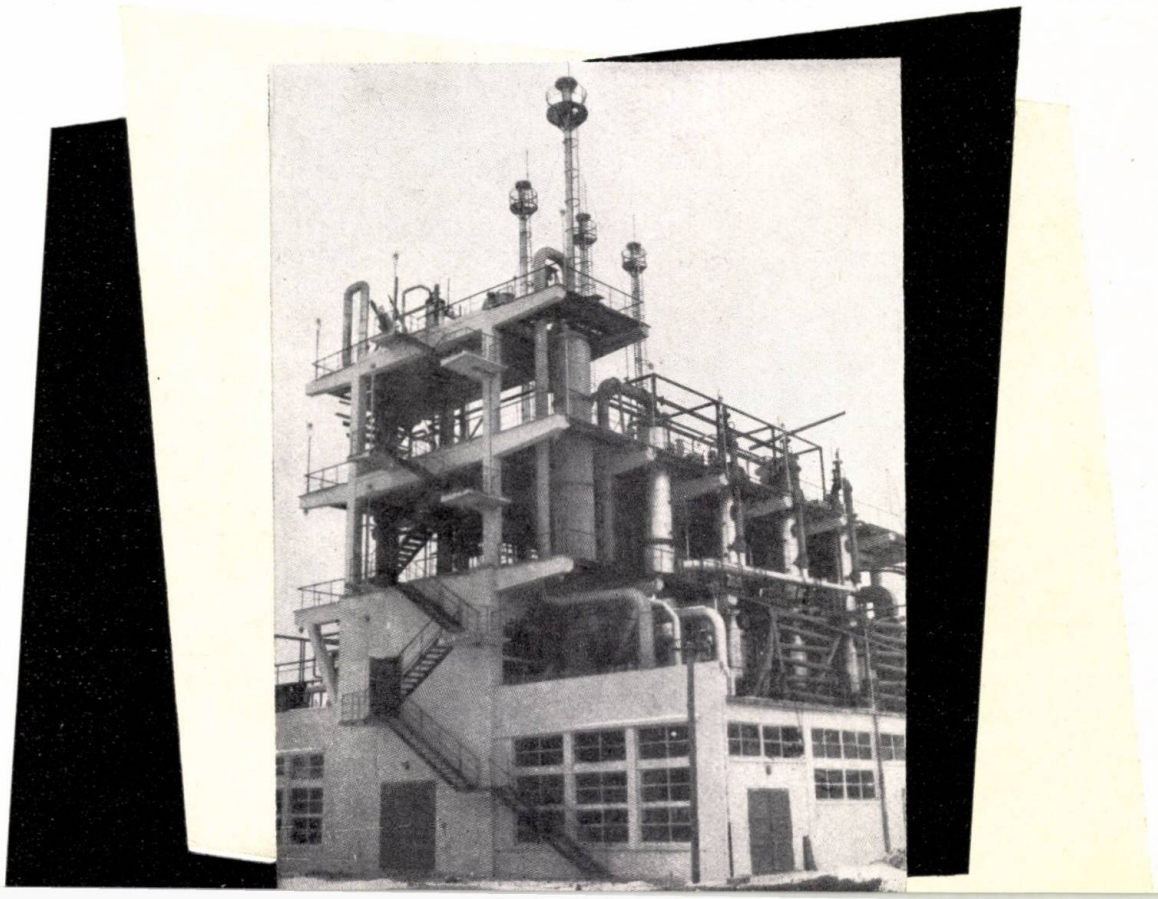
S-ar putea propune pentru acest colorant roșietic una dintre următoarele formule:



X_1: —OH; X: H_2O

Acest colorant a fost realizat în instalația experimentală de la fabrica « Colorom », cu rezultate bune, colorantul fiind calitativ identic cu etalonul străin.

Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești — vedere parțială.



O nouă ramură a ştiinţei în cercetarea fundamentală şi tehnico-ştiinţifică a materialelor plastice

K. Bischof *

Mecanochimia polimerilor înalţi

În prezent, diferite ramuri industriale au cerinţe din ce în ce mai mari faţă de produsele obţinute din combinaţii macromoleculare. Aceste cerinţe încep de la stabilitate termică înaltă, proprietăţi mecanice şi dielectrice ridicate pînă la combinarea stabilităţii faţă de îngheţ, benzen şi uleiuri. Pînă astăzi însă nici unul dintre tipurile de polimeri existenţi nu înglobează totuşi toate aceste proprietăţi. De aceea a rezultat necesitatea combinării diferitelor tipuri de polimeri, pentru a se ajunge la materiale care să întrunească cît mai multe dintre proprietăţile cerute.

În cercetările actuale în domeniul dezvoltării recente a materialelor plastice se deosebesc în principal două direcţii: una se ocupă cu obţinerea polimerizatelor stereospecifice, problemă foarte interesantă din punct de vedere ştiinţific şi tehnic, în timp ce cealaltă direcţie urmăreşte prepararea polimerilor-bloc, respectiv a celor grefaţi (Graft). În cele ce urmează se tratează despre unele probleme din ultima direcţie menţionată.

Dacă se polimerizează împreună doi monomeri diferiţi (*A* şi *B*), se obţin aşa-numiţii copolimeri, în care *A* şi *B* fie că se succed în mod alternativ (1), fie că sînt înşiruiţi nearanjaţi sau statistic la întîmplare (2):

$$\sim ABABABABABABAB \sim \quad (1)$$

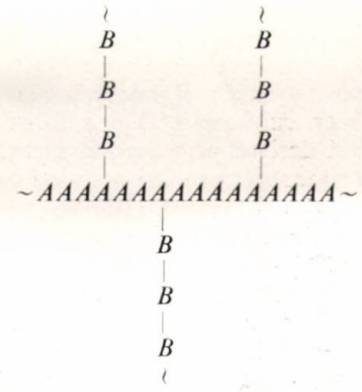
$$\sim ABBABAAABBABAABABBB \sim \quad (2)$$

Proprietăţile acestor produse se caracterizează — în oarecare măsură — printr-o valoare medie a proprietăţilor componentelor individuale *A* şi *B*.

Dacă însă se leagă segmente de catenă mai lungi sau blocuri de homopolimeri, se obţin polimerii-bloc (3):

$$\sim AAAAAABBBBBBAAAAAABBBBBBAA \sim \quad (3)$$

Dacă se grefează pe o catenă principală a polimerului *A* monomeri sau catene de *B*, rezultă polimerii grefaţi (4):



(4)

Proprietăţile acestor produse depind în mare măsură de proporţia ambelor segmente în produsul final şi, de asemenea, de lungimea ramificărilor.

Din cele arătate reiese cît de mari sînt posibilităţile obţinerii produselor cu proprietăţi diferite.

Din analiza critică a literaturii de specialitate se pare că rezultă în principal trei metode de preparare a polimerilor-bloc, respectiv a polimerilor grefaţi, şi anume:

* Institut für Chemie und Technologie der Hochpolymeren an der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

a) pur chimică (de exemplu cu ajutorul inițiatorilor);

b) cu radiații chimice (în special raze γ);

c) metoda mecanochimică.

În această lucrare sînt discutate unele probleme ale metodei mecanochimice.

În ultimii ani s-a dezvoltat relativ rapid o nouă direcție de lucru, care se ocupă de interacțiunea dintre energia mecanică și chimică, respectiv de desfacerea sau refacerea legăturilor chimice sub acțiunea energiei mecanice. Această ramură a științei nou dezvoltate se numește mecanochimie. Spre deosebire de aceasta, acțiunea mecanică rezultată în procesele chimice formează domeniul mecanochimiei, domeniu foarte recent.

Această delimitare pare necesară, deoarece ambele direcții sînt caracterizate prin legi specifice proprii, cum și prin metode diferite de cercetare.

Această expunere se ocupă exclusiv cu primul domeniu, adică în special cu mecanochimia polimerilor înalți sintetici.

Mecanochimia se poate aplica în general aproape în toate domeniile cercetării chimice, în special acolo unde sînt necesare « centre active » pentru pornirea, respectiv accelerarea, unei reacții chimice. Reacțiile mecanochimice sînt de așteptat îndeosebi la următoarele sisteme: solid/solid, solid/lichid, solid/gaz (reacții între substanțe solide de diferite feluri, catalize, chimie preparativă).

În ultimul timp s-au întreprins nenumărate cercetări în domeniul mecanochimiei polimerilor înalți sintetici. Acestea au rezultat din eforturile efectuate asupra întregului domeniu al producției materialelor plastice, pentru obținerea materialelor macromoleculare de tip nou. Metoda mecanochimică se folosește în special pentru prepararea polimerizatelor noi de tip bloc, respectiv grefate, care se deosebesc esențial de copolimerii obișnuiți.

Datorită acestei metode se creează chiar posibilitatea combinării a doi polimeri complet opuși (de exemplu elastomeri și plastomeri; rășini formaldehidice cu plastomeri; celuloză sau derivați de celuloză cu plastomeri ș.a.m.d.) și împreunarea lor într-un singur polimer cu proprietățile ambilor homopolimeri. Rezultă deci că prin această metodă se poate ajunge la o sinteză de produși polimeri cu proprietățile fizico-chimice și mecanice dorite, la așa-numitele « polimerizate după măsură ».

Cercetarea și dezvoltarea metodelor mecanochimice la sinteza polimerilor înalți se află încă în stadiu inițial, însă se poate afirma de pe acum că această metodă deschide mari posibilități atît cercetătorilor din domeniul chimiei macromoleculare cît și tehnologilor pentru produse macromoleculare.

DEGRADAREA MECANOCHIMICĂ A POLIMERILOR ÎNALȚI

Mecanochimia polimerilor înalți sintetici este încă un domeniu foarte nou și s-a dezvoltat de-abia la începutul deceniului al șaselea. Ea se bazează pe primele rezultate obținute de H. Staudinger și colaboratorii săi [1] din anul 1930 și pe cercetările sistematice de degradare prin măcinare vibratorie ale lui K. Hess și colaboratorii [2, 3] din al cincilea deceniu. După ei, o prelucrare mecanică intensivă a polimerilor înalți duce la ruperea lor și prin aceasta la o degradare a macromoleculei. K. Hess a fost primul care denumește degradarea produselor macromoleculare rezultată în timpul măcinării cu vibrații drept o « acțiune mecanochimică ». Astăzi toate procesele de degradare mecanică care rezultă la vălțuire, malaxare, măcinare și agitare rapidă a soluțiilor de polimeri se includ în noțiunea de « mecanochimia polimerilor înalți ».

În ultimii ani a apărut o serie de lucrări despre aceste diferite metode de degradare mecanică. Astfel, procesul degradării la malaxare și vălțuire a fost cercetat în special de cercetătorii englezi W. F. Watson, D. J. Angier, R. J. Ceresa și alții [4—9], cum și de cercetătorii sovietici W. A. Kargin, A. A. Berlin, G. L. Sslonimsky [10—12] și colaboratorii lor. De asemenea s-a stabilit că în timpul agitării rapide a soluțiilor de polimeri [13—15], cît și în timpul curgerii repetate a soluțiilor prin capilare sau duze sub presiune [16—18], are loc o degradare considerabilă a polimerului și că poate fi considerat drept metodă de degradare mecanochimică întregul domeniu al degradării polimerilor înalți prin ultrasunete.

Pentru caracterizarea proceselor de degradare mecanochimică, o importanță deosebită are limita de degradare. Alte tipuri de degradare (termică, hidrolitică, oxidativă etc.) pot duce în final la produse cu moleculă mică, pe cînd degradarea mecanică este limitată de ruperea catenelor la care, în condițiile actuale, se poate evita ca macromoleculele să fie supuse acțiunilor mecanice. Existența unei anumite limite este așadar numai o particularitate specifică pentru degradarea mecanică și constituie, de asemenea, punctul de plecare pentru obținerea polimerilor-bloc, respectiv grefați.

Pretutindeni în practica prelucrării produselor macromoleculare, degradarea se produce mai mult sau mai puțin prin solicitări mecanice. Cu toată importanța teoretică și practică a acestei degradări mecanice, nu există date suficiente asupra influențării și conducerii acestui proces.

Studierea acestui proces nu este numai o cerință urgentă și justificată a tehnologiei moderne, ci în ultimul timp s-a ivit un număr de dovezi convingătoare asupra posibilității de valorificare a degradării mecanice și a fenomenelor însoțitoare.

Aceasta se referă în special la problema menționată privind sintezele mecanochimice ale polimerilor-bloc, respectiv grefați. În timp ce recent a fost studiată în special mecanochimia la vălțuirea, malaxarea și extruderea polimerilor înalți, metoda cea mai veche — măcinarea și în special măcinarea cu vibrații — a rămas ceva în urmă, cu excepția cercetărilor lui N. K. Baramboim [19].

De aceea, în ultimii ani, autorul s-a ocupat mai ales cu mecanochimia polimerilor înalți prin măcinarea cu vibrații. În mod deosebit au fost cercetate condițiile care trebuie să se aplice și factorii de care trebuie să se țină seama pentru a realiza un anumit efect mecanochimic.

TIPURILE DE MORI VIBRATORII UTILIZATE

Pentru cercetările efectuate s-au folosit trei tipuri de mori cu vibrații. Un vibratom, arătat în figura 1, cu dublă manta din porțelan sau V2A, bile de oțel sau de porțelan. Vibratomul are o amplitudine fixă de 1,75 mm și 1 420 rot/min.

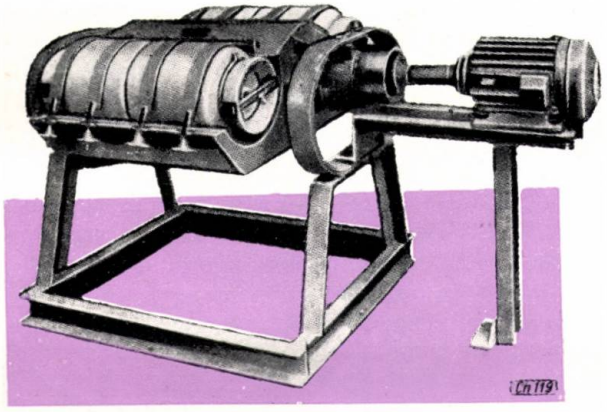


Fig. 1. Moară vibratorie, model « Vibratom ».

Două mori vibratorii fabricate în Republica Democrată Germană de către VEB Kefama, Katzhütte (una mai mică, LS 16, și alta LS 60) sînt reprezentate în figura 2. În acest caz, amplitudinile sînt variabile, de la 1,25 mm pînă la 3,1 mm. Numărul de rotații este, de asemenea, 1 420 rot/min.

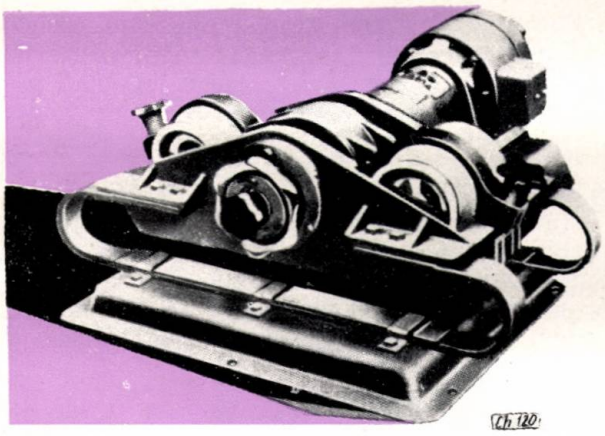


Fig. 2. Moară vibratorie de laborator, model LS 60.

Întrucît D. Bachmann [20], S. Kiess-Kalt [21], E. Rose [22] și W. Batel [23] au publicat o serie de comunicări, mai ales asupra construcției și modului de acționare a morilor vibratorii, nu se mai dau în articol alte detalii. Menționăm însă: principiul morii vibratorii constă în aceea că vasul de măcinare cilindric oscilează pe o linie curbă circulară, a cărei suprafață este paralelă cu pereții frontali ai vasului de măcinare. La o alegere adecvată a vitezei unghiulare și a razei cercului vibrației (amplitudine), corpurile de măcinare (bilele) sînt aruncate periodic de către pereții vasului, astfel încît produsul de măcinat este solicitat în special de acțiunea de lovire a bilelor.

STUDIUL FACTORILOR CARE INFLUENȚEAZĂ DEGRADAREA PRIN MĂCINAREA VIBRATORIE

Dacă se urmărește efectuarea unei degradări dirijate, trebuie să se țină seamă de factorii care influențează degradarea. Viteza, gradul și limita degradării mecanice prin măcinare vibratorie depind de:

a) *Structura chimică a polimerilor*

În acest caz trebuie să se stabilească următoarele: sinteza, adică formarea structurii polimerilor, este determinată în esență de proprietățile lor mecanice.

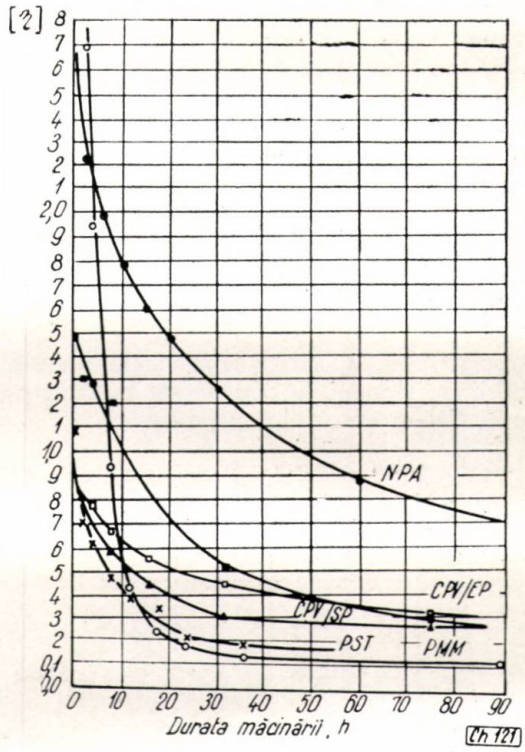


Fig. 3. Curbele de degradare a diferiților polimeri prin măcinare vibratorie.

Astfel, de exemplu, o macromoleculă liniară se deosebește la solicitare mecanică de o moleculă ramificată și, încă mai mult, de una reticulată tridimensională. Un alt rol au grupele de atomi care prezintă o anumită intensitate a interacțiunii macromoleculare sau împiedică deplasarea reciprocă a catenelor, de exemplu prin legături de hidrogen intermoleculare. Cercetările în acest domeniu sînt încă sporadice.

În figura 3 se redau curbele degradării prin măcinare vibratorie, în diagrama $[\eta]-t$, pentru diferiți polimeri. În legătură cu aceasta se pot menționa următoarele:

Deși toți polimerii s-au măcinat în aceleași condiții mecanice sub gaz inert (azot pur), totuși apar diferențe apreciabile. Este de menționat în special curba de degradare a nitrilului poliacrilic (NPA). Dintre toate curbele, aceasta prezintă alura cea mai

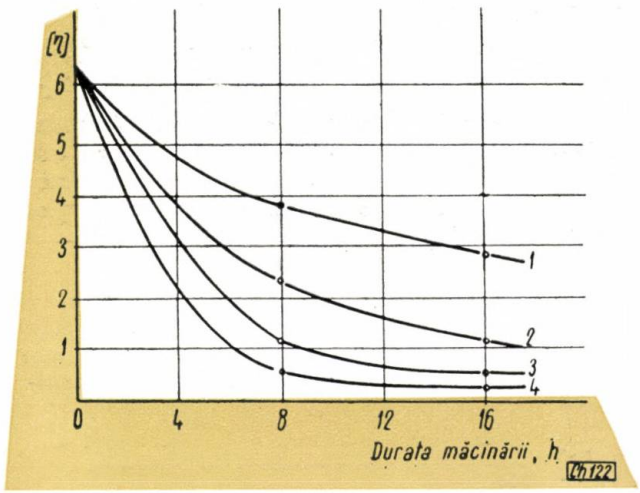


Fig. 4. Dependența gradului de degradare de amplitudine (PMM):
1 — 1,25 mm; *2* — 2,00 mm; *3* — 2,75 mm; *4* — 3,10 mm.

plană. În timp ce pentru polimetacrilat de metil (PMM), polistiren (PSt) și diferite tipuri de CPV limita de degradare este atinsă între 50 pînă la 75 ore, nitrilul poliacrilic trebuie să fie măcinat în aceleași condiții pînă la 180 ore pentru atingerea limitei de măcinare.

Această slabă capacitate de măcinare este datorită structurii polimerului, la care natura puternic polară a grupei CN—pare să aibă un rol mare.

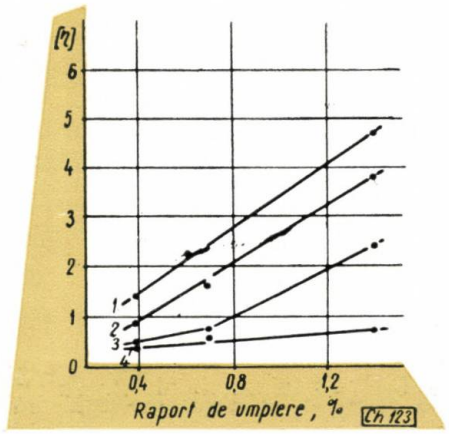


Fig. 5. Dependența gradului de degradare de raportul de umplere după opt ore durată de măcinare (PMM), mărimea amplitudinii 1—4 mm, ca în figura 4.

În rezumat, pe baza capacității de măcinare, respectiv a vitezei de degradare, care se datorește, fără îndoială, naturii polimerilor, se poate stabili următoarea serie de compuși:

PMM > PSt > CPV/SP > CPV/EP > NPA > PE.

b) *Parametrii acțiunii mecanice*

H. Gronn [24] s-a ocupat acum cîțiva ani, într-o lucrare experimentală vastă, în mod special de această problemă, așa încît ne putem referi la aceasta ca și la cercetările efectuate de K. Hess și colaboratorii săi [2, 3]. Împreună cu M. Lösche, ei au cercetat influența diferitelor variabile ale condițiilor mecanice, ca: durata măcinării, raportul de umplere, amplitudinea și mărimea bilelor asupra degradării polimetacrilatului de metil și a diferitelor tipuri de CPV. Din totalitatea cercetărilor redăm numai cîteva exemple:

— Dacă se variază durata de măcinare și se mențin constante toate celelalte variabile, se obțin curbe de degradare tipice, redate în figura 3.

— Dacă se variază amplitudinea, se ajunge la observațiile interesante reprezentate în figura 4. Influența amplitudinii asupra vitezei de degradare este arătată în exemplul următor: pentru atingerea gradului de degradare obținut după opt ore de măcinare cu amplitudinea de 4 mm, sînt necesare 34 ore cu amplitudinea de 1 mm, în aceleași condiții.

Pentru tragerea unor concluzii asupra influenței raportului de umplere * asupra gradului de degradare, s-au efectuat măcinări cu trei raporturi de umplere diferite (0,4%; 0,7%; 1,4%) la toate amplitudinile și cu diferite mărimi ale bilelor. Din aceste încercări s-a putut stabili că cea mai mare degradare mecanochimică a fost realizată lucrînd cu bile de 9 mm diametru și de 16 mm diametru, la toate amplitudinile și duratele folosite, la cel mai mic grad de umplere, și anume 0,4%. Degradarea prin măcinare crește la fiecare raport de umplere dat cu amplitudinea. Diferența între gradul de degradare, în raport cu amplitudinile individuale, este cu atît mai mare cu cît raportul de umplere utilizat este mai înalt. Reprezentarea grafică a unui exemplu din aceste rezultate este redată în figura 5.

Influența mărimii bilelor asupra degradării prin măcinarea cu vibrații a fost studiată cu bile de porțelan cu diametrul de 9 și 16 mm la măcinări de CPV. În figura 6 este dat un exemplu din care reiese diferența netă între bilele cu diametru diferit.

În concluzie se poate spune deci că influența condițiilor mecanice asupra degradării este de o importanță deosebită, și numai cunoașterea celor mai favorabile condiții mecanice reprezintă pentru un anumit polimer premisa unei degradări dirijate.

c) *Starea fizică a polimerului și, implicit, temperatura*

Este cunoscut că polimerii amorfi liniari, în funcție de temperatură, pot să se găsească în trei stări fizice, bine delimitate una de alta: starea sticloasă, înalt-elastică și fluid-vîscoasă sau plastică.

Fiecăreia dintre aceste stări îi corespunde un anumit mecanism de deformare. Din aceasta rezultă concluzia că influența temperaturii asupra degra-

* Prin raport de umplere se înțelege raportul greutății materialului de măcinat față de greutatea bilelor.

dării mecanice a polimerilor poate fi considerată în legătură directă cu schimbarea proprietăților mecanice.

Afară de cîteva cercetări ale lui N. K. B a r a m b o i m [19] asupra măcinării gelatinei, CPV și alcoolului polivinilic, în domeniul stării sticloase (de la -100 pînă la $+50$°C), s-a studiat dependența vitezei degradării mecanice de temperatură, în special la vălțuirea cauciucului [11] și poliizobutilenei [10].

În cadrul lucrărilor efectuate asupra degradării la măcinarea vibratorie a polimerilor vinilici, autorii au studiat această problemă la un anumit polimer. Lucrările au fost efectuate de autor, împreună cu K. M ö c k e l, la PMM [25].

Mai întîi s-a stabilit influența temperaturii asupra produsului inițial, adică în special începutul degradării termice. În acest scop polimerul PMM a fost supus unor temperaturi între -75 pînă la $+220$°C, timp de 25 ore, într-o etuvă cu răcire, respectiv cu încălzire, și în prezența aerului. S-a putut stabili că

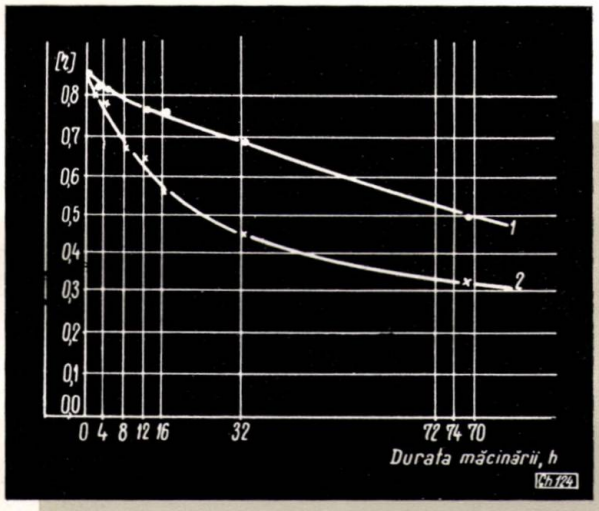


Fig. 6. Dependența gradului de măcinare de mărimea bilelor (CPV/EP):

1 — diametrul bilelor 9 mm; *2* — diametrul bilelor 16 mm.

degradarea termică propriu-zisă a apărut abia la temperaturi de peste 170°C, după cel puțin trei ore de încălzire. Degradarea s-a urmărit prin măsurători viscozimetrice în soluții benzenice de 0,1 pînă la 1% concentrație, la $20{,}0 \pm 0{,}05$°C, cu un viscozimetru Ubbelohde și cu capilara I.

Degradarea termică decurge, după cum rezultă din figurile 7 — 9, foarte pronunțat (grad de degradare înalt) și cu o viteză din ce în ce mai mare la ridicarea temperaturii. După 20 de ore în etuvă, la o temperatură de 220°C, se produce descompunerea totală. În acest caz nu rezultă nici o limită a degradării (fig. 7). Coeficientul de temperatură este totdeauna pozitiv și cu mult mai mare decît valorile comparabile ale degradării prin măcinarea vibratorie (tabela 2).

Degradarea polimetacrilatului de metil prin măcinare vibratorie a fost menționată într-o altă lucrare [26]. Pentru efectuarea încercărilor de degradare

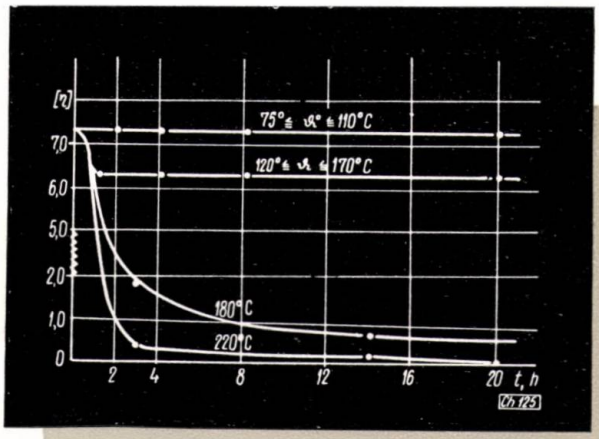


Fig. 7. Influența termică asupra PMM în diferite domenii de temperatură, în funcție de timpul de acționare.

Tabela 1

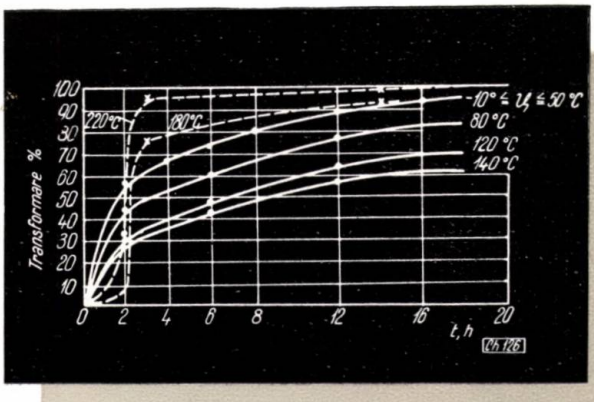
DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A DEGRADĂRII PRIN MĂCINARE LA POLIMETACRILAT DE METIL

Durata de măcinare, h	Temperatura de măcinare, °C	$[\eta]$	Scăderea viscozității %
0	—	7,43	—
2	— 10 pînă la +50	3,33	55
	80	4,29	42
	120	4,34	32
	140	4,51	31
4	—10 pînă la +50	2,69	63
	140	4,06	36*
6	— 10 pînă la +50	2,08	72
	80	3,09	58
	120	3,26	45
	140	3,49	42
12	—10 pînă la +50	0,87	88
	80	1,79	76
	120	2,10	62
	140	2,40	56

* Măcinare timp de trei ore.

Fig. 8. Dependența degradării de durata de măcinare la diferite temperaturi:

· — · — · degradare mecanică;
x · x · x degradare termică.



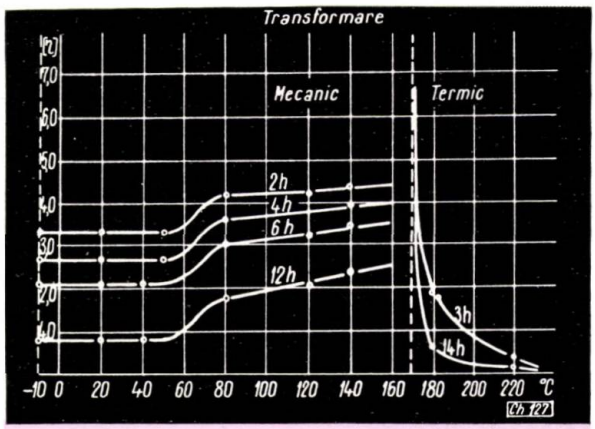


Fig. 9. Comparație între degradarea mecanică și termică. Schimbarea indicelui de viscozitate $[\eta]$ în funcție de temperatură.

prin măcinare vibratorie la temperaturi ridicate, constatarea că degradarea termică începe abia peste 170°C a fost de mare importanță, astfel încît s-a putut studia influența temperaturii asupra vitezei de degradare mecanică pînă la această temperatură, care a putut fi urmărită fără a exista pericolul de a se produce simultan și o degradare termică. Măcinările s-au efectuat în domeniul temperaturilor de −10 pînă la +140°C. Rezultatele sînt date în tabela 1.

Din aceste cercetări rezultă că, la aceeași durată de măcinare, temperaturile de măcinare pînă la +50°C nu au influență asupra indicelui de viscozitate, adică polimerul se găsește în domeniul stării sticloase *. La temperaturi mai ridicate, valoarea totală de comparație A scade repede și ajunge, la 140°C și la o durată de măcinare de două ore, la numai aproximativ jumătatea valorilor realizate la 50°C. Datorită limitelor experimentale, din acest moment nu au putut fi efectuate măcinări la temperaturi și mai ridicate. Din rezultatele existente se pot trage totuși concluzii importante. În figura 9 s-a reprezentat degradarea funcție de temperatură în comparație cu valorile degradării termice. Se recunoaște ușor că $[\eta]$ tinde la un maxim în fiecare caz, care ar putea să se găsească la aproximativ 160°C, deoarece apoi, după cum rezultă din figură, la 170°C începe degradarea termică.

Dacă se calculează coeficienții de temperatură ai măcinării, adică schimbarea vitezei de degradare funcție de temperatură, și se reprezintă pe o diagramă, așa cum s-a reprezentat în figura 10, în cazul unui exemplu pentru două ore de măcinare, acest coeficient este negativ în domeniul elasticității înalte și cel mai mare ca valoare absolută. Aceasta înseamnă că, în condiții identice, viteza degradării mecanice devine cu atît mai mică cu cît temperatura este mai mare.

La temperaturi ridicate, semnul coeficientului temperaturii se schimbă corespunzător schimbării mecanismului de cracare predominant (degradare termică sau mecanică). În domeniul stării sticloase, acest coeficient este foarte mic și s-a considerat zero, conform rezultatelor lui Steurer, Hess și Barambоim. În domeniul stării elastice, coeficientul atinge un minimum. Dincolo de minimum începe degradarea termică, care este caracterizată printr-un coeficient de temperatură pozitiv (tabela 2).

Tabela 2

COEFICIENTUL DE TEMPERATURĂ $\frac{d\left(\frac{d[\eta]}{dt}\right)}{d\delta}$ AL UNEI MĂCINĂRI DE DOUĂ ORE

a		*b*	
$\Delta\delta$ °C	$\frac{\Delta\left(\frac{\Delta[\eta]}{\Delta t}\right)}{\Delta\delta}$	$\Delta\delta$ °C	$\frac{\Delta\left(\frac{\Delta[\eta]}{\Delta t}\right)}{\Delta\delta}$
10 pînă la 50	0	− 75 pînă la +170	0
50 pînă la 80	−0,0016	170 pînă la 180	0,003
80 pînă la 120	−0,0014	180 pînă la 220	0,012
120 pînă la 140	−0,0018		

a) Degradare prin măcinare vibratorie.
b) Degradare termică.

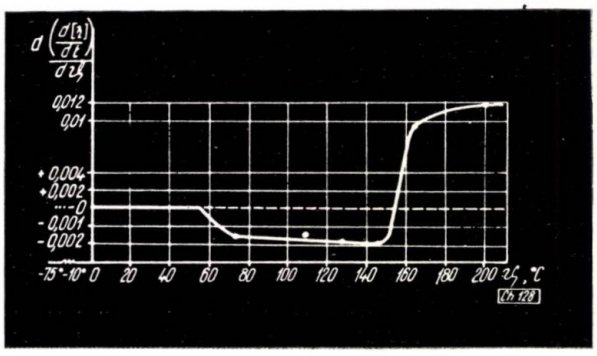
La această trecere de la degradarea mecanică la cea termică apare influența oscilațiilor termice, care pot duce la ruperea legăturilor chimice din catena principală. În acest domeniu se poate vorbi atît de activarea mecanică a unei degradări termice cît și de o activare termică a unei degradări mecanice.

Maximului arătat în figura 9 îi corespunde minimul la 160°C din figura 10.

În acest domeniu, degradarea mecanică este cea mai mică și punctul de intersecție poate fi considerat ca trecerea de la degradarea mecanică la cea termică.

Dacă se notează coborîrea indicelui de viscozitate drept o degradare procentuală și se raportează această valoare la durata măcinării, se obțin astfel curbele pentru fiecare temperatură reprezentate în figura 8. Reiese că viteza și gradul de degradare prin măcinare vibratorie a PMM se micșorează cu ridicarea temperaturii, iar limita de degradare se ridică. Cu alte cuvinte, în starea sticloasă, efectul degradării este cel mai puternic.

Fig. 10. Curba coeficienților de temperatură la o măcinare de două ore (PMM).



* Pentru PMM se dă, în Houwink, I, pag. 461, punctul de congelare T_m la 65°C și punctul de casanță T_b la 90°C. După Billmeyer, pag. 42, T_g la 57−68°C, ceea ce corespunde cu rezultatele autorilor.

Polimerii posedă, în starea sticloasă, o împachetare compactă *, care s-a format la răcirea topiturii, respectiv la îndepărtarea dizolvantului. Din această cauză scad flexibilitatea și mobilitatea reciprocă a macromoleculelor. În acest fel se explică și degradarea intensivă și rapidă, deoarece moleculele nu se pot sustrage atît de ușor și repede forțelor care acționează. În schimb, ridicarea temperaturii, mărirea flexibilității și mobilității catenelor micșorează mult degradarea mecanică.

În concluzie se poate spune că influența temperaturii asupra intensității degradării prin măcinare vibratorie este determinată de gradul dependenței de temperatură a proprietăților mecanice ale polimerului.

d) *Mediul în care se face degradarea (atmosfera gazului)*

Pe cînd dependența degradării de temperatură în starea sticloasă a polimerilor este considerată fără importanță (coeficientul de temperatură fiind egal cu zero), viteza degradării este supusă unei creșteri simțitoare la același polimer și în aceeași stare, dacă este prezent un mediu reactiv.

Pe baza faptului cunoscut că oxigenul poate acționa ca acceptor de radicali, s-au efectuat măcinări în aer, oxigen, monooxid de azot și un gaz inert (azot). Rezultatele măcinării nitrilului poliacrilic în aer și în azot sînt redate în figura 11.

Din curbele de degradare se evidențiază că viteza de degradare în azot este mai mică și că limita de degradare este mai ridicată. Aceasta se poate explica

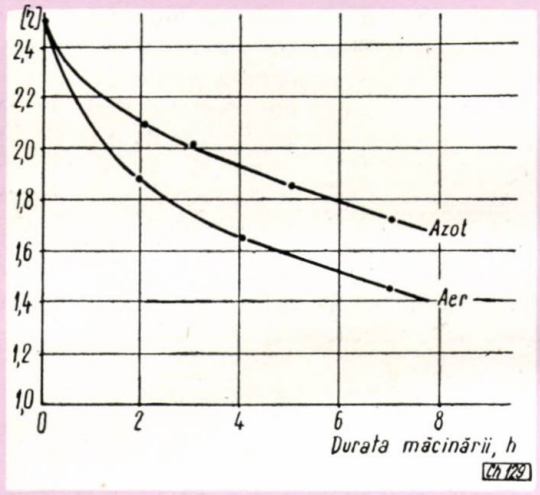


Fig. 11. Influența atmosferei de gaz la degradarea prin măcinare vibratorie a NPA.

prin recombinarea radicalilor rezultați, în timp ce în aer aceștia sînt captați de oxigen.

Măcinările polistirenului în N_2, O_2 și NO duc la curbe cu alura redată în figura 12. Se observă că în monooxid de azot se produce o degradare mai puternică decît în oxigen, ceea ce conduce la concluzia că primul este un acceptor de radicali mai puternic

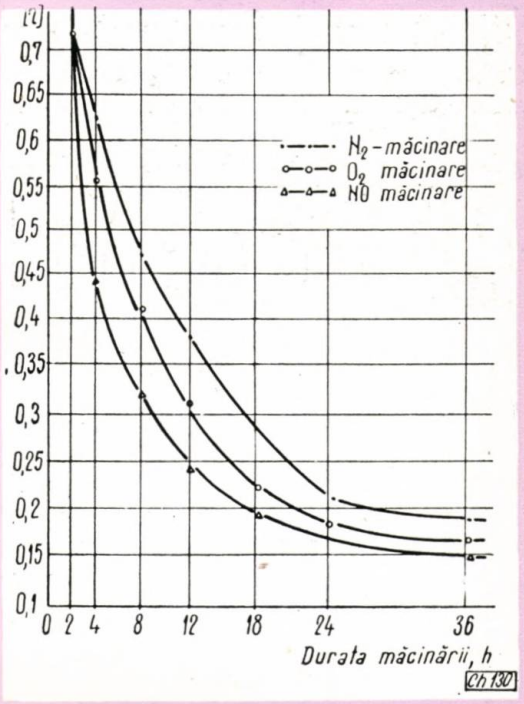


Fig. 12. Influența atmosferei de gaz la degradarea prin măcinare vibratorie a polistirenului.

decît ultimul. Aceasta se explică probabil prin paramagnetismul mai pronunțat al monooxidului de azot.

În cazul unor măcinări efectuate în aceleași condiții cu polimetacrilatul de metil, monooxidul de azot a putut fi identificat atît analitic cît și prin spectroscopie în I.R. (fig. 13).

Dacă se compară spectrul PMM la o măcinare de 36 ore în azot și monooxid de azot (fig. 13), în domeniul care interesează, 6,4 — 6,7μ, se observă că apar două benzi suplimentare. Nu se poate da încă o altă interpretare. Lipsa unei benzi suplimentare la 5,3μ exclude existența unei adiții, respectiv absorbții, și confirmă o legare a monooxidului de azot de polimer. Creșterea intensității la 1 380 — 1 390 cm^{-1} (fig. 13 *b*) se datorește unei suprapuneri a grupelor $C-CH_3$ și $C-NO_2$, care absorb în acest domeniu.

Dacă se folosește drept gaz reactiv un alt monomer, acest monomer poate fi polimerizat cu ajutorul monoradicalului rezultat. Prin acest procedeu, autorul a reușit — după cum se va arăta — să obțină polimeri grefați, respectiv polimeri-bloc.

ASUPRA MECANISMULUI DEGRADĂRII MECANOCHIMICE

Pentru problema reacției mecanochimice de obținere a polimerilor-bloc, respectiv grefați, este importantă cunoașterea chimismului reacției de degradare mecanică.

K. Hess și E. Steurer au cercetat în continuare problema dacă la măcinarea vibratorie a produselor macromoleculare are loc o reacție

* Împachetarea compactă înseamnă catene aranjate haotic, însă foarte apropiate.

de degradare termică sau mecanochimică. În special, din rezultatele experimentale se constată că acidul maleic nu este izomerizat în acid fumaric nici după 600 ore de măcinare. S-a putut trage concluzia că la reacția prin măcinare este exclusă degradarea termică.

Cercetări recente asupra creșterilor de temperatură, observate la lovirea corpurilor din diferite metale

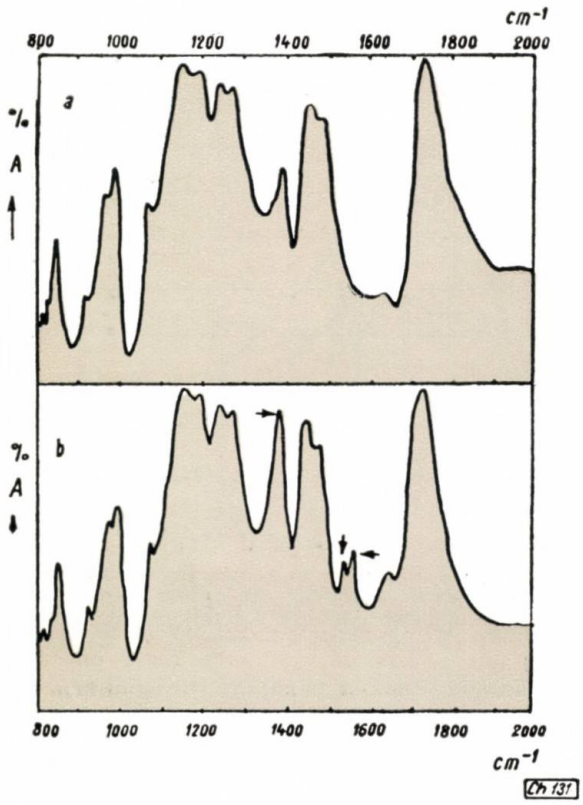


Fig. 13. Spectru în I.R. al probei la 36 ore de măcinare:
a — PMM sub azot;
b — PMM sub NO.

la locul de atingere, ca termotensiunea, au dovedit că ridicarea temperaturii este de numai cîteva grade dacă se lovește o bilă din aliaj Wood, cu o viteză de 100 cm/s, de o bilă din constantan. Dacă se ia în considerare că în morile vibratorii obișnuite, care funcționează cu o amplitudine de 1,75 mm și cu o frecvență, respectiv număr de rotații, de 1 420 rot/min, predomină viteza de lovire de 35 pînă la 40 cm/s, rareori atingîndu-se 70 cm/s; se observă că ridicarea temperaturii, care apare la lovirea bilelor în locul de atingere, nu poate să fie atribuită unei degradări termice a polimerilor vinilici obișnuiți.

Temperaturile superficiale rezultate prin frecarea unor metale uscate care alunecă unele peste altele pot fi cu mult mai ridicate, atingînd aproximativ 50°C. La frecarea oțelului de o șaibă de sticlă rotativă apar, la o viteză de alunecare de 700 cm/s, «hot spots» cu o temperatură maximă de pînă la 900°C. Aceste zone calde variază în mărimea lor între circa 10^{-3} și 10^{-5} cm în diametru și ar cuprinde termic într-o catenă C — C, în același timp, un număr foarte mare de legături (40 pînă la 4 000).

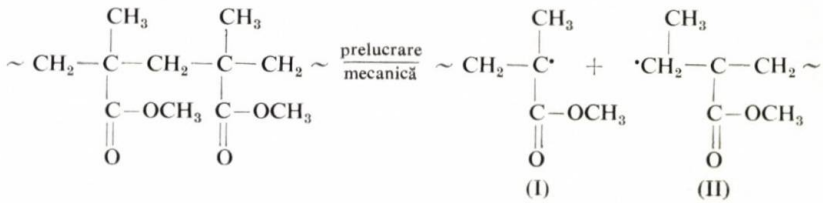
Cu toate considerentele, dacă și în ce măsură încălzirea superficială produsă prin lovire sau « hot spots » formați prin frecare are un rol la degradarea prin măcinare vibratorie a polimerilor înalți, Hess și Steurer au dovedit, prin determinări experimentale, că acidul maleic nu s-a transformat în acid fumaric nici chiar după 600 de ore de măcinare vibratorie, că deci la locul de lovire nu s-au putut produce, chiar la această lungă durată de măcinare, temperaturi peste 130°C.

Pe baza cercetărilor autorului se poate adăuga că la degradarea PMM prin măcinare vibratorie sau prin forfecare în soluție nu se formează cantități constatabile de monomer, pe cînd PMM se degradează termic aproape cantitativ la monomer. Chiar obiecția că acțiunea căldurii localizate în « hot spots » ar putea duce la ruperea statistică a legăturilor cu formarea unor cantități mici de monomer nu este valabilă, deoarece zonele calde sînt așa de mari, încît activează termic nenumărate legături C—C, care se succed într-o catenă principală, și de aceea trebuie să ducă, printr-o rupere statistică de catenă, la scindarea de monomer.

Dacă se ia în considerație că degradarea mecanochimică se produce prin forța de forfecare, chiar în soluții diluate în care formarea de zone mai calde nu este cunoscută, atunci se poate afirma că degradarea polimerilor înalți prin acțiunea mecanică este o reacție mecanochimică.

Watson, Pike și colaboratorii [4 — 7] au fost primii care au reușit să identifice pe cale chimică, cu ajutorul acceptorilor de radicali DPPH și cu dinaftildisulfura marcată cu ^{35}S macroradicalii formați prin ruperea mecanică a macromoleculelor. Dovezi asemănătoare s-au adus mai tîrziu de către cercetătorii sovietici Kargin [10], Berlin [11] Barambоim [19] și alții. În sfîrșit Mellwille și colaboratorii [27] cît și Bresler [28] au reușit ulterior să determine cantitativ, prin spectroscopie de rezonanță electronică, macroradicalii formați la degradarea mecanică, astfel încît mecanismul radicalic la polimerii carbocatenici este considerat sigur.

Ruperea unei legături C—C a unei macromolecule (cu excepția polietilenei) duce inevitabil la formarea a două tipuri de macroradicali, care se deosebesc prin gradul de delocalizare a electronului neîmperecheat și care, prin aceasta, posedă de asemenea reactivitate diferită. Ca exemplu se citează aici radicalii PMM (formula 5):



(5)

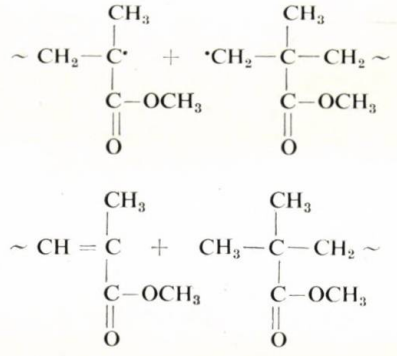
Acești radicali pot fi supuși, în principiu, tuturor transformărilor caracteristice lor:

a) Recombinare: se consideră că radicalii (I) și (II) se reunesc.

b) Combinare: două fragmente provenite din diferite macromolecule se reunesc [de exemplu (I) + (II) sau (II) + (II) ș.a.m.d.].

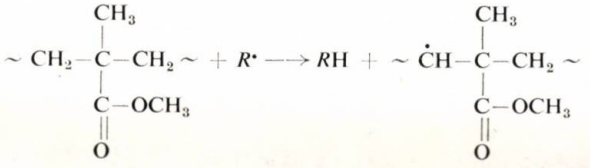
c) Adiție de parteneri de reacție (mediu, acceptori de radicali ș.a.m.d.).

d) Disproporționare:



(6)

e) Reacții de transfer de catenă, unde sînt posibile reacții de ramificare, respectiv de reticulare:



(7)

Dacă acestor macroradicali, care au încă caracter macromolecular, datorită limitei de degradare, se adaugă anumiți monomeri polimerizabili adecvați, se obțin polimerizate mecanochimice de tip bloc, respectiv grefate.

Pe baza unor exemple se va arăta sinteza unor asemenea produse, în condițiile măcinării vibratorii.

SINTEZA MECANOCHIMICĂ A POLIMERILOR-BLOC, RESPECTIV GREFAȚI, PRIN MĂCINARE VIBRATORIE

Din experiențele efectuate rezultă concluzia că, în anumite condiții de măcinare vibratorie, este posibilă obținerea polimerilor-bloc, respectiv grefați.

Premisele pentru aceasta sînt:

1. Un produs cu greutate moleculară inițială cît mai mare, macroradicali cu capacitate de reacție relativ mare, respectiv cu constante mari de transfer.

2. Lucrul în atmosferă inertă și în absența acceptorilor de radicali.

3. Sisteme care au consistența astfel încît să fie măcinabile (solid: gaz, sau vapori, respectiv solid: solid; solid:lichid numai în măsură limitată, cînd sînt prezente suspensii care nu produc de loc, sau numai în măsură mică, umflarea fazei solide).

4. Cunoașterea condițiilor mecanice celor mai favorabile cît și celor mai bune durate de măcinare, pentru împiedicarea în mare măsură a distrugerii produselor formate.

a) *Sistemul: polimetacrilat de metil/clorură de vinil*

Măcinarea se efectuează la suprapresiune, la aproximativ 1/2 at.

După uscarea produselor măcinate în etuva cu vid, în care se îndepărtează chiar și CV legată prin adsorbție, produsele se cîntăresc pentru a stabili dacă s-a produs o creștere în greutate. În tabela 3 se indică cîteva exemple.

Tabela 3

CREȘTEREA ÎN GREUTATE A POLIMETACRILATULUI DE METIL INTRODUS PRIN GREFAREA CLORURII DE VINIL, FUNCȚIE DE DURATA MĂCINĂRII. POLIMETACRILAT DE METIL INTRODUS ÎN FIECARE PROBĂ SUPUSĂ MĂCINĂRII: 30 g

Proba	Durata măcinării, h	Cantitatea cîntărită, g	Creșterea în greutate, g	Creșterea în greutate după conținutul în clor, g
050 *a*	8	39,0	9,0	14,0
051 *a*	16	48,1	18,1	22,7
052 *a*	24	76,5	46,5	49,0

Creșterea în greutate găsită (coloana 4), care se datorește fără îndoială CPV grefate, se compară cu creșterile în greutate calculate după conținutul în clor al produselor măcinate (coloana 5).

S-a admis următoarea compoziție a produsului de măcinare: homopolimer PMM, polimeri-bloc, respectiv grefați, și homopolimeri CPV formați prin transfer de catenă cu monomerul.

Pe baza faptului că PMM este ușor solubil în benzen și CPV este insolubilă, produsul măcinat s-a separat, printr-o fracționare prin dizolvare, într-o fracțiune solubilă în benzen și una insolubilă în benzen. Dacă în produsul de măcinat ar exista numai homopolimeri, atunci aceștia ar putea fi identificați după rezultatele analitice ale ambelor fracțiuni (de exemplu, determinarea clorului, respectiv a metoxilului).

Rezultatele din tabela 4 corespund însă unei reacții de formare de polimeri-bloc, respectiv grefați.

Prin determinări potențiometrice de halogeni s-au găsit, atît la produsele măcinate cît și la ambele fracțiuni ale fiecărei probe măcinate, valorile pentru conținutul în clor indicate în tabela 4, coloanele 3, 8 și 14.

Proporțional cu creșterea conținutului în clor trebuie să scadă conținutul în metoxil. Aceasta rezultă și din valorile din tabela 4, coloanele 5, 10 și 16. Din ambele valori pentru conținutul în clor și metoxil se calculează proporția de CPV.

Din proporția de CPV calculată se obține compoziția produselor măcinate și a fracțiunilor (tabela 5). Din compararea valorilor din tabela 5 rezultă cît de multiple pot fi proprietățile polimerilor grefați, de exemplu în ceea ce privește solubilitatea lor.

Tabela 4

REZUMAREA DETERMINĂRILOR ANALITICE PE PRODUSELE DE MĂCINARE ŞI PE FRACŢIUNI

Proba	Durata măcinării, h	Cl, %	CPV, %	Produsele măcinate		Insolubile în benzen, %	Produse insolubile în benzen					Solubile în benzen, %	Produse solubile în benzen				
				metoxil	CPV produs		Cl, %	CPV, %	Din CPV căutat, %	Metoxil, %	CPV produs, %		Cl, %	CPV, %	Din CPV căutat, %	Metoxil, %	CPV produs, %
050 *a*	8	18,02	31,8	19,9	31,5	27,7	28,6	50,5	44,5	13,5	53,5	72,3	11,97	21,1	48	21,2	28,0
051 *a*	16	24,6	43,25	16,7	42,5	52,7	29,2	51,5	63,5	13,2	54,5	47,3	15,4	27,2	31	20,4	30,0
052 *a*	24	35,85	63,0	11,0	62,2	57,2	35,6	62,6	57,5	10,2	64,8	42,8	28,25	49,6	34,2	12,8	56,0

La unul din exemple, aceasta reiese foarte clar. Fracţiunea insolubilă în benzen a măcinării timp de opt ore are aproximativ aceeaşi compoziţie ca fracţiunea solubilă în benzen a măcinării timp de 24 ore. Este deci evidentă diversitatea stărilor de tranziţie la polimerii grefaţi. Pe baza acestei constatări este însă foarte grea separarea întregii game de polimeri posibili grefaţi, respectiv bloc, prin diferenţa lor de solubilitate.

Pentru determinarea proprietăţilor termoplastice, mecanice, fizice şi chimice ale produselor obţinute, o asemenea separare, cum s-a efectuat aici, ar fi fost suficientă.

În legătură cu valorile din tabela 5 se mai pot menţiona următoarele: la produsul insolubil în benzen predomină proprietăţile CPV cauzate fie de segmentele mari de CV, fie de ramificările lungi pe PMM. De asemenea trebuie să se ţină seamă de o mică proporţie de homopolimeri CPV. La produsul solubil în benzen predomină proprietăţile PMM. Aici există probabil mai ales ramificări cu catenă scurtă, respectiv copolimeri de tip bloc, cît şi homopolimeri PMM.

Tabela 5

COMPOZIŢIA PRODUSELOR MĂCINATE ŞI A FRACŢIUNILOR

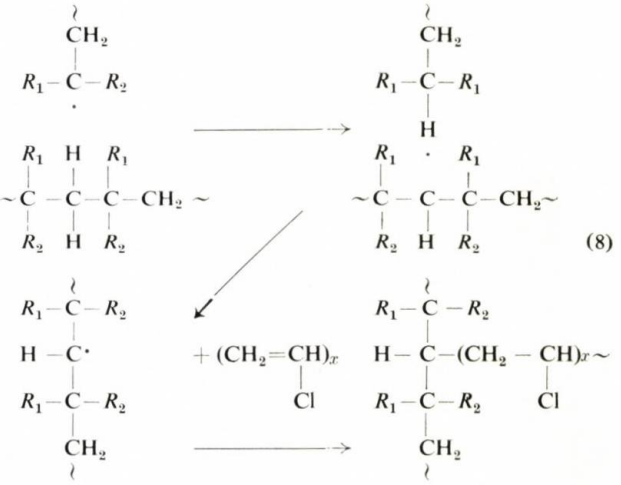
Proba	Durata măcinării, h	Produse de măcinare		Produse insolubile în benzen		Produse solubile în benzen	
		PMM, %	CPV, %	PMM, %	CPV, %	PMM, %	CPV, %
050 *a*	8	68,2	31,8	49,5	50,5	78,9	21,1
051 *a*	16	56,75	43,25	48,6	51,4	72,8	27,2
052 *a*	24	37,0	63,0	37,4	62,6	50,4	49,6

Despre mecanismul reacţiei se pot menţiona următoarele:

Se consideră că în timpul măcinării vibratorii au loc două reacţii de bază la acest sistem:

1. O adiţie prin polimerizare a CV la macroradicalii de PMM, cu formare de polimeri-bloc.

2. O reacţie de grefare, care este iniţiată de transferul de catenă al unui radical, la o macromoleculă (formula 8).



(8)

Pentru reacţii de încetare, atît pentru grefare cît şi pentru «reacţia-bloc» se iau în considerare, cu precădere, posibilităţile menţionate.

Cel mai bine se dizolvă toate produsele măcinate în dimetilformamidă. În acest dizolvant s-au efectuat, de asemenea, măsurătorile viscozimetrice. Viscozitatea este net diferită la măcinările PMM sub azot.

b) *Sistemul: polimetacrilat de metil/nitril acrilic*

În acest sistem există o componentă solidă şi una lichidă, astfel încît trebuie să se dea în special atenţie raportului celor două componente. În cercetările autorului s-a ales raportul PMM/NA 4:1, respectiv 3:1. Produsele măcinate au fost în stare de pulbere şi au fost, de asemenea, încălzite în etuva de vid.

Din cantitatea de NA şi din azotul determinat analitic în produsele dublu măcinate s-a determinat transformarea de NA în funcţie de durata măcinării (fig. 14).

Deoarece și aici cei doi homopolimeri se deosebesc mult în ceea ce privește solubilitatea lor, este posibilă o separare prin dizolvare fracționată. Aceasta se poate produce, de exemplu, cu benzen, acetonă și, de asemenea, cu toluen, în care PMM este ușor solubil, iar nitrilul poliacrilic (NPA) complet insolubil.

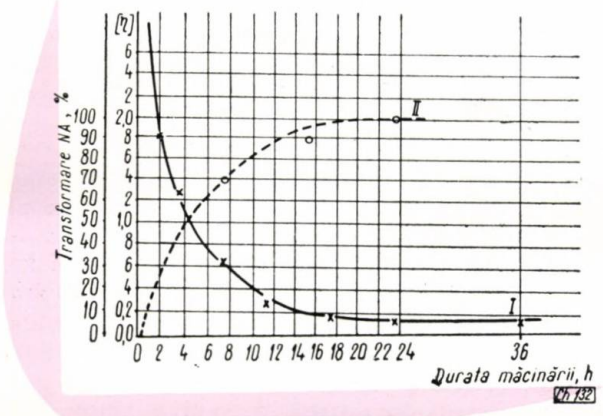


Fig. 14. *I* — Curba de degradare a PMM sub azot; *II* — transformarea NA în funcție de durata de măcinare.

Separarea s-a efectuat după același procedeu ca la produsele PMM/CV, prin dizolvare fracționată cu benzen la rece. Valorile analitice respective sînt redate în tabela 6.

Dacă substanța insolubilă în benzen ar fi NPA pur, ar trebui să conțină 24,4% azot. Din valorile găsite în practică se recunoaște însă că nu este vorba de NPA pur, chiar ținînd seamă de posibilitatea că aceste valori sînt, într-o măsură oarecare, denaturate de incluziuni. Pe baza valorilor fracțiunilor insolubile în benzen se poate trage cu multă siguranță concluzia că există aproape exclusiv polimeri-bloc, respectiv grefați, cu atît mai mult cu cît, cu toate extracțiile repetate cu benzen, nu s-a mai putut dizolva nici o cantitate de PMM. Evident este în special faptul că solubilitatea în benzen crește cu mărirea duratei de măcinare, deși conținutul de NPA în produsul de măcinare crește. Aceasta se datorește probabil degradării puternice a PMM, condiționată de o durată de măcinare mai lungă, și, în legătură cu aceasta, existenței unui număr mărit de catene scurte la ramificările NPA. Din conținutul ridicat de NPA în fracțiunea solubilă în benzen, la care s-au format

Tabela 6

VALORILE ANALITICE ALE SERIEI DE MĂCINARE PMM/NA

Proba	Durata măcinării, h	Produs măcinat		Fracțiuni insolubile în benzen			Fracțiuni solubile în benzen		
		N_2, %	NPA, %	%	N_2, %	NPA, %	%	N_2, %	NPA, %
050 *b*	8	4,29	14,8	85,5	5,2	19,80	14,5	0,71	2,7
051 *b*	16	4,75	18,9	74,75	5,5	21,0	25,25	0,63	2,4
052 *b*	24	6,7	20,4	64,9	7,8	29,7	35,1	1,1	4,2

Tabela 7

COMPOZIȚIA PRODUSELOR DIN SERIA DE MĂCINĂRI POLIMETACRILAT DE METIL NITRIL ACRILIC

Durata măcinării, h	Produse de măcinare		Fracțiuni insolubile în benzen		Fracțiuni solubile în benzen	
	PMM, %	NPA, %	PMM, %	NPA, %	PMM, %	NPA, %
8	85,2	14,8	80,2	19,8	97,3	2,7
16	81,1	18,9	79,0	21,0	97,6	2,4
24	79,6	20,4	60,3	29,7	95,8	4,2

probabil incluziuni după 10 ore de măcinare, se recunoaște, de asemenea, că cantitățile în aparență mici de PMM cu catene scurte posedă încă proprietățile de solubilitate ale homopolimerilor de PMM. La măcinarea după opt ore, concentrația în macroradicali este mult mai mică, astfel încît există catene mai lungi de NPA legate de PMM, care măresc proprietățile de solubilitate în direcția NPA. După ce la măcinarea după opt ore s-a produs o transformare a NA aproape 100%, se poate conchide că prin adăugare în continuare de NA crește legarea prin polimerizare și se formează produse cu conținut și mai mare de NPA.

Viscozitatea în dimetilformamidă se deosebește puternic de cea a probelor de PMM măcinate în atmosferă de azot. La măcinări de aceeași durată, produsele obținute cu NA arată o viscozitate simțitor mai mare.

Cantitatea de NPA în produsele de măcinare ca și în fracțiuni se vede din figura 15.

Compoziția produselor este dată în tabela 7.

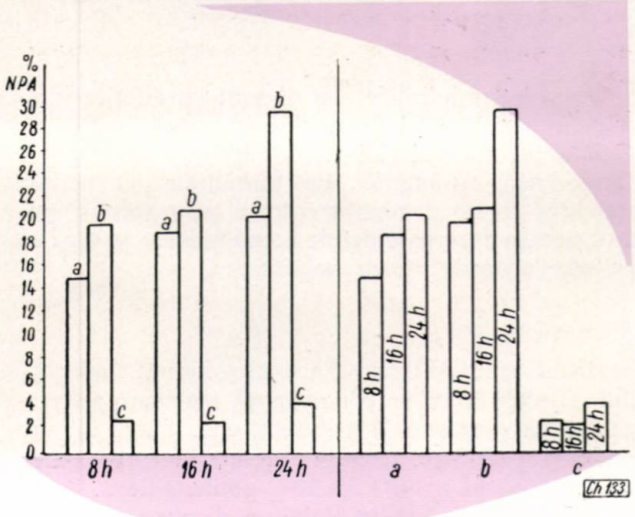


Fig. 15. Partea de NPA în produsul de măcinare (*a*) și în fracțiuni (*b* — insolubil în benzen; *c* — solubil în benzen) în funcție de durata de măcinare.

Spectrul I.R. al fracțiunii insolubile în benzen, izolată la măcinarea după 24 ore, prezintă benzi caracteristice pentru grupa nitril la 2 230 cm^{-1} (fig. 16).

c) *Alte sisteme*

În rezumat se indică cîteva probleme importante în legătură cu alte sisteme cercetate de autori:

PMM cu butadienă

Se poate obține un produs cu proprietăți de dizolvare cu totul diferite, care a fost caracterizat prin

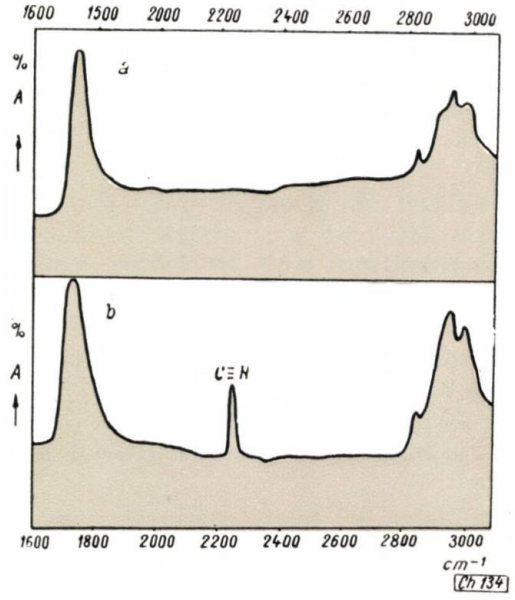


Fig. 16. Spectrele I.R:
a — PMM, măcinare 36 ore în azot;
b — fracțiunea insolubilă în benzen PMM/NA, măcinare 24 ore.

determinarea indicelui de iod și a grupelor metoxil. Conținutul în butadienă este de pînă la 20%.

NPA cu clorură de vinil

Prin determinări de clor și azot pe diferite fracțiuni, au putut fi stabilite compozițiile noilor produse. Conținutul cel mai ridicat de CPV a fost de 33%. Determinări titrimetrice de turbiditate au permis stabilirea formării copolimerilor-bloc, respectiv grefați, care se deosebesc net de homopolimeri în ceea ce privește proprietățile de solubilitate.

NPA cu butadienă

După îndepărtarea NPA netransformat s-au obținut produse care la o mai lungă măcinare au prezentat un conținut de polibutadienă. După 30 ore polimerizatele-bloc, respectiv grefate, au următoarea compoziție: 62% NPA și 38% polibutadienă. Acest produs este complet insolubil în dizolvanții uzuali.

Polietilenă cu stiren

Și în acest caz, transformarea stirenului depinde de raportul de amestec și de durata măcinării. La un raport polimer-monomer de 1 : 1 s-a atins, după 20 ore, o transformare de 100%. Dacă se mărește raportul la 1 : 4, nu se mai produce nici o transformare, deoarece în acest caz bilele nu mai au eficacitate de lovire. Produsele măcinate s-au fracționat și, la fracțiunile obținute, s-au determinat viscozitatea și punctul de înmuiere prin metoda microfotometrică. Cu această ocazie s-a stabilit că la fiecare fracțiune s-a urcat punctul de înmuiere pînă la aproape 260°C (polietilena pură, chiar după măcinare vibratorie, se înmoaie la 110—112°C).

Compoziția acestor produse nu a putut fi stabilită cu precizie. Totuși, la o astfel de schimbare a proprietăților se poate afirma că și aici s-au format produse de tip bloc, respectiv grefate.

CONCLUZII

Măcinarea vibratorie a polimerilor înalți sintetici duce la ruperea catenei moleculelor și prin aceasta la o degradare. În prima parte a expunerii s-au discutat rezultatele cercetărilor, care sînt factorii care au o influență asupra vitezei, gradului și limitei degradării mecanochimice prin măcinare vibratorie. Ca urmare s-a tras concluzia că la alegerea anumitor condiții mecanice și ținînd seamă de factorii descriși, este posibilă degradarea dirijată a unui polimer prin calea cea mai scurtă, pînă la un grad mediu de polimerizare dorit.

În partea a doua s-a arătat folosirea macroradicalilor, formați în această degradare mecanochimică, drept inițiatori pentru sinteza mecanochimică a polimerilor-bloc, respectiv grefați. Au fost discutate mai pe larg două exemple (PMM/CV și PMM/NA), în timp ce asupra altor exemple s-a discutat mai succint.

BIBLIOGRAFIE

1. Staudinger, H. și Heuer, W. În: Ber. **67**, 1934, p. 59.
2. Hess, K., Steurer, E. și Fromm, H., În: Kolloid-Z., **98**, 1942, p. 148 și 290.
3. Steurer, E. și Hess, K. În: Z. physik. Chem. **193**, 1944, p. 248.
4. Pike, M. și Watson, W. F. În: J. Polymer Sci. **9**, 1952, p. 229.
5. Angier, D. J. și Watson, W. F. În: J. Polymer Sci. **18**, 1955, p. 129; **20**, 1956, p. 235.
6. Watson, W. F. și Wilson, Ph. D. În: J. of Scientific Instruments, **31**, 1954, p. 98.
7. Ayrey, G., Watson, W. F. și Moore, C. G. În: J. Polymer Sci. **19**, 1956, p. 1.
8. Angier, D. J., Ceresa, R. J. și Watson, W. F. În: J. Polymer Sci. **34**, 1959, p. 699.
9. Ceresa, R. J. În: Trans. J. Plast. inst. **28**, 1960, p. 202.
10. Kargin, W. A. și colab. În: Himiceskaia promîslennost, **13**, nr. 2, 1957; Dokladî Akad. Nauk S.S.S.R. 1940, p. 129; **105**, 1955, p. 751; Jurnal fiziceskoi himii, **23**, 1949, p. 530.
11. Berlin, A. A. și colab. In: Dokladî Akad. Nauk. S.S.S.R., **110**, 1956, p. 586; Jurnal fiziceskoi himii, 32, 1958, p. 256 și 401.
12. Sslonimsky, G. L. și colab. În: Jurnal fiziceskoi himii, **33**, 1959, p. 480, 656, 793, 988.
13. Alexander, P. A. și Fox, M. J., În: J. Polymer Sci. **12**, 1954, p. 533.
14. Sonntag, F. și Jenkel, E. În: Kolloid-Z., **135**, 1954, p. 1 și 81.
15. Grohn, H. și Opitz, G. Comunicări verbale.
16. Staudinger, H. și Heuer, W. In: Ber. **67**, 1934, p. 1 159.
17. Bestul, A. B. și Belcher, H. V. În: J. appl. Phys. **24**, 1953, p. 1 011.
18. Bestul, A. B. În: J. chem. Physics. **24**, 1956, p. 1 196.
19. Baramboim, N. K. În: Naucino tehnisceskie dokladî Moskovskovo tehnologhiceskovo instituta legkoi promîslennost, **7**, 1956, p. 46, 53, 57, **8**, 1957, p. 67, 73; Dokladî Akad. Nauk. SSSR, **114**, 1957, p. 568; Jurnal fiziceskoi himii, **32**, 1958, p. 433, 806, 1 049, 1 248.
20. Bachmann, D. În: Z. Ver. dtsch. Ing. Beiheft: Verfahrenstechnik 1940, p. 43 și 82.
21. Kiess-Kalt, S. În: Z. Ver. dtsch. Ing. Beiheft: Verfahrenstechnik, 1936, p. 1; **91**, 1949, p. 513.
22. Rose, E. În: Chem. Ing. Techn., **29**, 1957, p. 686.
23. Batel, W. În: Chem. Ing. Techn., **30**, 1958, p. 567 și 651.
24. Grohn, H. Habilitationsschrift, Päd. Hochschule Potsdam, 1955.
25. Grohn, H. și Bischof, K. În: Plaste und Kautschuck, sub tipar.
26. Grohn, H. și Bischof, K. În: Chem. Techn. **11**, 1959, p. 384; Plaste und Kautschuk **8**, 1961, p. 311.
27. Mellwille, H. W. În: Proc. Royl. Soc., A. **237**, 1956, p. 149; Abraham, R. J. ș.a. În: Trans. Farad. Soc. **54**, 1958, p. 1 128, 1 133, 1 291, 1 300.
28. Bresler, S. În: Kurzmitteilungen des Symposiums über Makromoleküle, Wiesbaden 1959, Sektion V/III,

D. Săndulescu

Studiul fizico-chimic al structurii interne și superficiale a catalizatorilor*

Problema caracterizării și verificării catalizatorilor constituie, în stadiul actual al cunoștințelor, un studiu important atît din punctul de vedere al teoriei catalizei cît și din punct de vedere industrial.

Cunoștințele căpătate pînă acum au arătat că un laborator specializat în controlul catalizatorilor trebuie să fie înzestrat cu o serie de aparate și cu specialiști în diferite ramuri ale chimiei, fizicii, chimiei fizice și tehnologiei chimice.

Datele obținute, cu toate că nu asigură un criteriu absolut de caracterizare și control al catalizatorilor, constituie singurul mijloc de a asigura o fabricație de material reproductibilă, în anumite limite, și dotat cu anumite caracteristici de funcționare pentru instalațiile industriale.

Aspectul fizic și chimic al studiului catalizei

Cea mai mare parte a lucrărilor fundamentale în domeniul catalizei eterogene, cunoscute în ultimii ani, poate fi împărțită în două mari categorii, după scopul propus al cercetării, și anume lucrări referitoare la aspectul fizic și lucrări referitoare la aspectul chimic al fenomenului de cataliză.

Aspectul chimic al catalizei este determinat de natura speciilor formate la suprafața catalizatorului prin chemosorbție, și deci este legat propriu-zis de mecanismul reacțiilor catalitice.

Aspectul fizic se referă la natura proprie a catalizatorului și la mijlocul prin care se poate corela activitatea acestuia cu proprietățile corpului solid.

Astfel, aspectul fizic al studiului catalizei poate fi integrat în fizica corpului solid. Comportarea catalizatorului a fost deseori reprezentată prin structura lui electronică. Studiul fizic al catalizatorului trebuie să se refere, bineînțeles, nu numai la structura normală, ordonată, a solidului, ci și la neregularitățile datorite diferitelor defecte de structură, defecte care de fapt sînt legate cel mai mult de activitatea catalitică.

Aspectul chimic al catalizei este legat direct de reacțiile de suprafață, de relația dintre entropia de adsorbție și energia de activare, de modificările speciilor adsorbite și de orientarea anumită a legăturilor chimice în moleculele adsorbite.

O examinare sumară a acestor probleme va da poate o imagine mai clară asupra obiectivelor de cercetare a aspectului chimic al catalizei.

Este cunoscut că moleculele care reacționează trebuie să fie adsorbite pe solid; se pot distinge trei cazuri posibile de reacție între moleculele *A* și *B*:

a) Ambele molecule reactante *A* și *B* sînt adsorbite chimic pe solid (teoria Langmuir-Hinshelwood), ceea ce corespunde reacției dintre moleculele normale.

* Referat prezentat la simpozionul « *Tehnologia și controlul fabricării catalizatorilor utilizați în industria petrochimică și de prelucrare a țițeiului* », București, 18—19 octombrie 1961.

b) O moleculă este chemosorbită și alta reacționează din faza de gaz (sau lichid) sau din starea de adsorbție fizică (teoria R i d e a l), ceea ce corespunde reacției cu atomi și radicali.

c) Reacția dintre moleculele *A* și *B* fizic adsorbite — caz foarte rar întîlnit.

Este clar că adsorbția fizică sau chimică are ca efect o imobilizare, parțială sau completă, a moleculelor; aceasta corespunde la o scădere de entropie, ceea ce ar provoca o descreștere a vitezei de reacție.

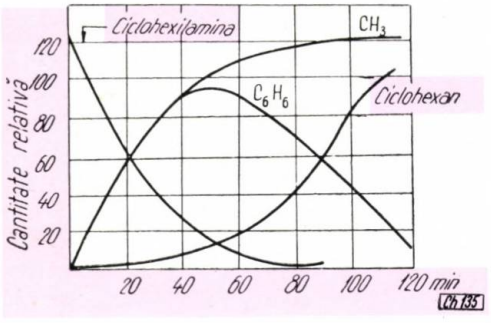


Fig. 1. Variația cantităților relative de ciclohexilamină, amoniac, benzen, ciclohexan în timpul reacției: 1,8 mm col. Hg ciclohexilamină + 25 cm col. Hg hidrogen la 134°C pe 5,65 mg platină.

Ecuația constantei de viteză, stabilită de teoria vitezei absolute de reacție:

$$k = a \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}},$$

conține, alături de factorii exponențiali ai entropiei, și factorul energiei de activare, care, în chemosorbție, este micșorată, formîndu-se complexul activat, care se descompune în produșii de reacție. Deci factorii se compensează între ei, iar dacă complexul activat este mai puternic adsorbit în comparație cu reactanții și produșii, energia de activare este micșorată, iar reacția este accelerată.

Moleculele adsorbite sînt modificate prin chemosorbție. Complecșii activați sînt diferiți față de reacția necatalizată; rezultă că prin cataliză se poate da o altă direcție reacției, ceea ce explică selectivitatea sau specificitatea catalizatorilor.

Astfel, o moleculă de hidrocarbură este adsorbită pe catalizatorul de cracare prin acceptarea unui proton și formează un ion de carboniu; din cauza stabilității diferite a ionilor de carboniu, conform ordinii $^{(+)}C \equiv\!> H^{(+)}C =\!> H_2C^{(+)}$ — catalizatorii de cracare au ca efect și o ramificare a catenei, iar polimerii obținuți sînt ramificați.

La polimerizarea olefinelor inferioare cu catalizatori care formează ioni negativi (de exemplu Na, catalizatori Ziegler) se formează polimeri liniari, deoarece ordinea de stabilitate a ionilor negativi adsorbiți corespunde la:

$$^{(-)}C \equiv\!< HC^{(-)} =\!< H_2C^{(-)}.$$

O caracteristică a catalizei eterogene este și orientarea anumită a speciilor adsorbite: acizii se adsorb cu gruparea carboxil pe oxizii metalici, iar pe metale cu dubla legătură; prin hidrogenarea pe oxid de cupru și oxid de crom se obțin alcooli nesaturați, iar pe metale acizi saturați.

Un alt exemplu important de orientare este arătat de lucrările lui N a t t a cu polimeri izotactici, în care o grupă arè întotdeauna o poziție identică față de lanțul principal.

În continuare se prezintă succint metodele moderne de încercare a catalizatorilor, în scopul unui studiu teoretic sau al unor verificări industriale ale caracteristicilor lor.

Trebuie arătat de la început că datele importante obținute prin diferite metode cunoscute și aplicate astăzi pot fi sistematizate și utilizate probabil într-o teorie viitoare unitară a catalizei.

În etapa actuală de cunoștințe se impune o evaluare a unor date cinetice ale funcționării catalizatorilor. Într-adevăr, acest studiu este dificil din cauza unor fenomene secundare de transfer de masă și căldură sau a reproductibilității catalizatorului, dar cercetările moderne, din ce în ce mai numeroase în acest domeniu, au arătat în mod deosebit importanța stabilirii unui program teoretic și practic de cercetare cinetică a catalizatorului.

Un exemplu va ilustra cu prisosință importanța metodei cinetice de studiu al catalizatorului și rezultatele interesante găsite printr-o metodă fină de studiu cinetic.

Este cunoscută reacția de rupere a legăturii C—N la hidrogenarea ciclohexilaminei:

$$C_6H_{11}—NH_2 + H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + NH_3$$

catalizată de platină. O analiză fină a amestecului de reacție la 1,8 mm col. Hg ciclohexilamină și la 134°C, într-un vas de 200 ml, a fost efectuată cu spectrometrul de masă. Rezultatele sînt reprezentate în figura 1.

Rezultă în mod evident că prima etapă corespunde reacției:

$$C_6H_{11}—NH_2 \longrightarrow C_6H_6 + NH_3 + 2H_2,$$

care decurge cu toate că se lucrează în exces de hidrogen. În etapa următoare se hidrogenează benzenul și rezultă ciclohexanul, conform ecuației globale. Datele obținute astfel arată că:

— disocierea aminei apare înainte de ruperea legăturii C—N;

— etapa determinantă de viteză corespunde ruperii acestei legături;

— hidrogenarea benzenului este inhibată de prezența aminei;

— formarea amoniacului și a benzenului din speciile adsorbite decurge rapid, chiar în prezența aminei.

Metode de încercare și studiu al catalizatorilor

Tabela următoare reprezintă o enumerare a metodelor de încercare și studiu al catalizatorilor sistematizată după natura lor și după scopul determinării.

M e t o d e m e c a n i c e:
dimensiuni;
rezistența la abraziune, sfărîmare;
rezistența la compresiune;
difuziunea gazelor.

M e t o d e c h i m i c e:
compoziție;
natura centrilor superficiali.

Metode fizico-chimice:

a) determinarea suprafeței, dimensiunilor particulelor, porilor și distribuției.

b) Metode termodinamice:
măsurători de densitate;
analiza termică diferențială;
căldura de imersie și adsorbție.

c) Metode pentru structura cristalină:
difracția razelor X.

d) Metode pentru structura superficială:
difracția electronică;
microscop electronic;
microscop de emisie;
absorbția atomică *K* a razelor X.

e) Metode electrice și magnetice:
conductibilitatea;
susceptibilitatea magnetică;
potențiale de contact.

f) Metode pentru structura moleculei adsorbite și interacțiunea cu suprafața:
spectrometrie de rezonanță magnetică;
spectrometrie de absorbție în I.R.;
schimb izotopic.

g) Studiul adsorbției fizice și chimice.

h) Studiul cinetic. Teste standard.

Metode mecanice de încercare a catalizatorilor

Utilizarea catalizatorilor solizi în reactoarele de laborator, precum și în cele industriale implică operații de manipulare a materialului. Aceste operații și parametrii de lucru, ca: trecerea gazului, agitarea, temperatura ridicată etc., impun îndeplinirea unor anumite condiții, care trebuie respectate de altfel și la compararea factorilor de activitate a catalizatorilor între ei.

a) Catalizatorul va fi confecționat sub formă de granule, asemănătoare ca formă și dimensiuni.

În general granulele sînt cilindrice, și pentru a evita alăturarea lor la încărcarea reactorului se utilizează rapoartele:

$$\frac{\text{lungime}}{\text{diametru}} \leqslant 3; \qquad \frac{\text{diametrul tubului reactor}}{\text{diametrul granulei}} \geqslant 5.$$

b) Granulele se vor introduce în tubul de reacție uniform, fără canale sau aglomerări.

c) Catalizatorul nu trebuie să existe sub formă de praf. Rezultă deci că granulele trebuie să aibă o rezistență mare la abraziune și la compresiune.

Aprecierea acestor date diferă de la laborator la laborator; se recomandă, pentru evaluarea rezistenței la abraziune, următoarea probă: o cantitate anumită de catalizator se introduce într-un tub de sticlă cu dop, se rostogolește un timp anumit cu o viteză anumită; se măsoară cantitatea de praf obținută, eventual se poate face și o analiză granulometrică. Pentru evaluarea rezistenței la compresiune se utilizează o presă de dimensiuni corespunzătoare, cu manometru; bineînțeles că se vor face probe numeroase pentru calcularea unei valori medii.

O altă măsurare mecanică a catalizatorilor se referă la determinarea difuziunii gazului prin granulele de catalizator. Aceste determinări permit stabilirea regimului de curgere Knudsen sau Poiseuille a gazului în catalizator, ceea ce dă indicații asupra caracteristicilor porilor.

Analiza chimică în cataliză

Fabricarea pe scară mare a catalizatorilor ridică probleme deosebit de importante și dificile din punctul de vedere al controlului analitic al materiei prime, al gradului de purificare, al adaosurilor utile de diferite substanțe. În unele cazuri, metoda de obținere a catalizatorului, de exemplu din combinații coordinative, cu o structură chimică complexă, impune o finețe remarcabilă a metodelor de analiză. Analiza de urme (10^{-4}—10^{-6}) trebuie asigurată prin cele mai noi metode de analiză instrumentală; spectrofotometria cu flacără, spectrografia de emisie și absorbție atomică în vizibil și ultraviolet, analiza cu fluorescență de raze X, spectrofotometria de absorbție în vizibil și în ultraviolet, metodele electrochimice.

Trebuie să remarcăm că analizele chimice au un rol important și în studiul cinetic propriu-zis al catalizatorilor; pentru analiza reactanților și a produșilor de reacție se utilizează în special spectrofotometrele în vizibil, ultraviolet, infraroșu și, în fine, spectrometria de masă și cromatografia de gaze.

Prin caracteristicile analitice deosebite ale ultimei metode, ca sensibilitate, posibilități de separare fină, cantități mici de probă, metoda cromatografiei de gaze a fost adoptată în ultimul timp de un număr foarte mare de cercetători în domeniul catalizei; unele fracțiuni neidentificabile prin cromatografie de gaze se pot prelucra în continuare la spectrometrul de masă și infraroșu.

O altă serie de determinări chimice sînt legate chiar de aprecierea activității catalizatorului; astfel, în cazul catalizatorilor de cracare s-au propus diferite metode de titrare în mediu apos și neapos a grupelor acide, de care probabil este legată activitatea catalitică.

Metodele fizico-chimice de studiu al catalizatorilor

Metodele fizice se referă la studiul structurii interne a catalizatorilor și la studiul suprafeței.

Aceste metode dau rezultate interesante în privința mecanismului catalizei, care pot servi în viitor la stabilirea unei teorii unitare a catalizei și vor constitui un criteriu științific de comportare a catalizatorilor atunci cînd se va putea stabili o corelare strictă între activitate și datele obținute.

Cea mai mare parte dintre încercările cunoscute se referă la determinarea suprafeței de adsorbție a catalizatorului; metoda de bază corespunde procedeului B.E.T. Se utilizează într-o oarecare măsură și alte metode.

Trebuie remarcat că între suprafața de adsorbție și activitatea catalitică nu există o relație simplă; metoda este folosită cu succes la determinarea efectului promotorului asupra valorii suprafeței și asupra energiei aparente de adsorbție. Printr-un procedeu simplu, bazat pe metode cunoscute ale cromatografiei de gaze, s-a arătat că suprafețele catalizatorului de cracare, silico-alumină, nu se modifică esențial prin adăugarea oxidului de crom; de asemenea, și energia de adsorbție rămîne practic nemodificată. Efectul adaosului de oxid de crom, care desigur

schimbă comportarea electrică a materialului, constă probabil în modificarea timpului de staționare pe suprafața adsorbantului [1].

Indicații interesante se pot obține prin măsurători de densitate; maximul de densitate corespunde la maximul de activitate în cazul reacției de dehidrogenare cu catalizatori de oxid de molibden și siliciu. Deosebit de interesante sînt măsurătorile de variație a volumului în cazul adsorbției, ceea ce indică specificitatea adsorbției.

Transformările chimice ale materialului în decursul operațiilor de preparare și de activare trebuie urmărite și cunoscute fie prin metode pur chimice, fie prin analiza termică diferențială.

În unele cazuri se poate recomanda, în anumite limite, analiza termică diferențială ca un criteriu de caracterizare a catalizatorului. Termogramele se obțin în două feluri: prin tehnica obișnuită de lucru, deci la o încălzire cu o viteză constantă, și prin operații analoge în prezența substanțelor otrăvitoare.

O altă metodă termodinamică de studiu constă în aplicarea tehnicii microcalorimetrelor cu termistori, prin măsurarea căldurii de adsorbție sau, mai bine zis, de imersie. Datele obținute reprezintă indicații asupra interacțiunii suprafață-molecule adsorbite și permit chiar stabilirea unei distribuții energetice a centrelor de adsorbție, deoarece se introduce în calorimetru un suport cu un grad de acoperire anumit. Astfel se pot studia catalizatori de cracare pe care s-au adsorbit parțial substanțe cu diferite bazicități; s-a obținut prin această metodă o topografie a suprafeței catalizatorului. Metoda permite, pe de altă parte, și determinarea capacității hidrofile a catalizatorului, care constă în viteza de adsorbție a apei.

Studiul cu raze X al catalizatorilor permite identificarea rețelei cristaline, orientarea de suprafață, formarea combinațiilor definite la adăugarea unor substanțe străine pe suport. În unele cazuri se pot stabili relații directe între parametrii cristalini și activitatea catalitică. În țara noastră această metodă a fost aplicată pentru cunoașterea unor noi clase de catalizatori cu alumină [2].

În general studiul cu raze X a arătat condițiile care influențează direct reacția dintre două solide: mărimea particulelor; gradul de amestecare a pulberilor de agitare; comprimarea amestecului; temperatura; reactivitatea componenților; prezența impurităților și influența atmosferei de preparare.

O tehnică nouă de lucru cu raze X, care permite un spectru de structură fină a catalizatorului, constă în absorbția atomică K a razelor X; metoda are următoarele caracteristici:

— sensibilitate remarcabilă față de condițiile chimice în care se găsește elementul studiat, în special pentru metalele de tranziție care intervin în compoziția catalizatorilor;

— specificitate față de elementul studiat;

— metoda se aplică pe strate adsorbite, solide, amorfe și soluții apoase, deci în cazuri inaccesibile pentru studiul cu difracția razelor X, dar importante din punctul de vedere al catalizei.

Difracția electronică, și în anumite cazuri microscopul electronic, au permis studiul structurii superficiale a catalizatorilor într-un număr mic de cazuri. O dificultate considerabilă a acestor cercetări constă în faptul că determinările trebuie făcute în vid.

Date interesante în special în ceea ce privește mobilitatea de suprafață a componentelor catalizatorului au fost obținute cu ajutorul microscopului de emisie electronică. Printr-un procedeu simplu, imaginile de emisie electronică se măresc de 10^7 ori și se pot studia pe un ecran fluorescent. Alte metode din această categorie permit, pe baza efectului fotoemisiv sau termoionic, determinarea potențialelor de contact, calculul energiei de extracție a electronilor din banda de conductibilitate metalică, care dă informații asupra comportării catalitice.

Un alt fenomen studiat în ultimii ani este conductibilitatea electrică a catalizatorilor semiconductori în diferite condiții, obținîndu-se rezultate interesante [3].

O altă serie de studii ale catalizatorilor se referă la proprietățile lor magnetice; studiul susceptibilității magnetice este corelat cu starea excepțională a atomilor pe suprafața suportului. Amintim cercetările efectuate în țara noastră la catalizatorii de polimerizare a etilenei la presiune medie; determinările magnetice au arătat starea specială a atomilor de crom adăugați pe suportul de alumină-silice, influențată de tratamentul de activare [4].

O serie de metode aplicate în ultimul timp au permis stabilirea unor rezultate deosebit de importante asupra structurii fine a catalizatorului, în special asupra simetriei pozițiilor atomilor de suprafață, caracterul covalent sau parțial covalent al legăturilor cu adsorbatul, viteza de deplasare atomică și moleculară. În acest scop au fost aplicate: metoda rezonanței magnetice nucleare și rezonanței paramagnetice și ultimele perfecționări, metoda dublei rezonanțe nucleare și a dublei rezonanțe nucleu-electron.

Metodele spectroscopice de absorbție în infraroșu s-au dezvoltat foarte mult în ultimul timp; se pot determina astfel modificările în moleculele adsorbite sau în grupele active superficiale prin apariția unor noi benzi în spectrul moleculelor adsorbite, ceea ce arată direct existența unor dipoli induși. Intensitatea acestor bande este proporțională cu pătratul intensității cîmpului electric superficial. Spectroscopia I.R. de mare putere de rezoluție a arătat în unele cazuri modificarea gradelor de libertate de rotație a moleculelor adsorbite.

Un mijloc de cercetare a activității catalitice cu rezultate deosebit de importante în ceea ce privește stabilirea naturii complecșilor intermediari de reacție și a mecanismului intim de cataliză se bazează pe schimbul izotopic, deuterarea, sau în general pe o analiză fină cu spectrometrul de masă pentru studiul moleculelor cu izotopi (de exemplu cu deuteriu) sau fără izotopi, care rezultă din reacția catalizată.

Adsorbția fizică și chimică

Aceste fenomene sînt studiate din ce în ce mai mult în ultimul timp, fiind în directă legătură cu clarificarea primelor etape ale fenomenului catalitic.

După cum se știe, adsorbția, indiferent de natură, poate fi descrisă ca distribuția unei specii moleculare între două faze: faza superficială a solidului și faza gazoasă în cazul interesant al catalizei eterogene.

Numai suprafața solidului este implicată în acest fenomen și se presupune că potențialul chimic al solidului rămîne nemodificat în urma adsorbției. Distribuția de adsorbție este exprimată în mod obișnuit în V cm³ (c.n.) adsorbit/g suport la presiunea parțială și temperatura respectivă. Rezultă imediat cele trei moduri de reprezentare a fenomenului: diagrama V-P (izoterme), diagrama V-T (izobare) și diagrama P-T (izostere), conform figurii 2. Curbele se obțin, bineînțeles, unele din altele.

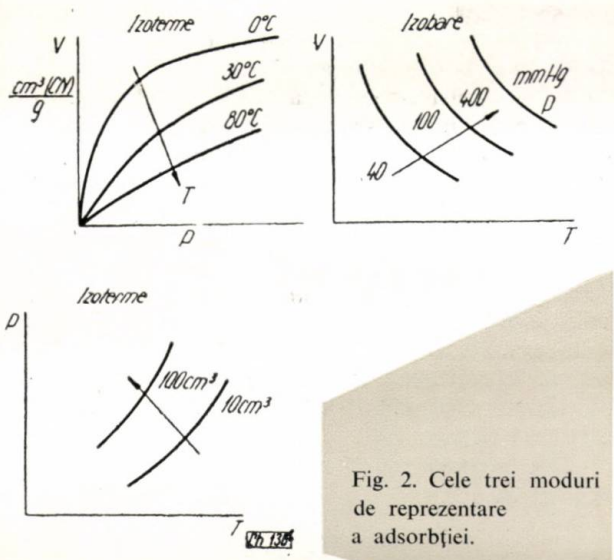


Fig. 2. Cele trei moduri de reprezentare a adsorbției.

Distingerea celor două tipuri de adsorbții se face pe baza unor caracteristici generale ale fenomenelor. Adsorbția fizică este rapidă (ordinul secunde-minute), afară de cazul histerezisului, și reversibilă, iar adsorbatul poate fi deosebit prin scăderea presiunii, fără transformări chimice. Forțele care acționează între moleculele adsorbite și suprafața activă sînt nespecifice, de tipul van der Waals. Gazele sînt adsorbite fizic numai sub punctul critic, iar energia de adsorbție dedusă din izostere este comparabilă cu energia de lichefiere.

Dacă presiunea parțială este mult mai mică față de presiunea de saturație, adsorbția fizică este neglijabilă.

Moleculele adsorbite fizic pot constitui un singur strat sau mai multe strate moleculare pe suprafața de adsorbție. Adsorbția fizică poate fi lentă în cazul unor factori topologici speciali, cum ar fi porii închiși în formă de pungi.

În adsorbția chimică viteza este mult influențată de temperatură, ceea ce indică energia de activare; rezultînd dintr-o interacțiune chimică specifică, adsorbția este localizată pe anumite regiuni superficiale, și deci ceea ce predomină fenomenul este densitatea acestei regiuni, și nu dimensiunile moleculare. Moleculele adsorbite formează un singur strat de adsorbție. Din cauza interacțiunii chimice, energiile de adsorbție sînt mai ridicate față de adsorbția fizică, cu valori analoge formării legăturilor chimice. În cataliza eterogenă intervin una sau mai multe specii adsorbite chimic.

Gazul adsorbit se desoarbe greu și desorbția este însoțită de modificări chimice; de exemplu O_2 adsorbit pe cărbune activ la temperatura camerei este eliberat numai la încălzire, dar ca CO.

Adsorbția chimică este în general lentă, ceea ce indică o energie de activare: se poate ca adsorbția chimică să fie precedată de adsorbția fizică, sau pe stratul adsorbit chimic se pot depune molecule adsorbite fizic. La temperaturi mici, adsorbția chimică este în general neglijabilă. Reprezentarea grafică a celor două fenomene în funcție de temperaturi este redată în figura 3; de fapt, numai cazurile extreme se pot distinge; curba intermediară nu corespunde unor stări de echilibru (la trecerea dintre cele două tipuri de adsorbție).

Timpul de staționare a moleculei pe suprafața de adsorbție diferă după natura adsorbției; dacă nu există interacțiune între molecule și suprafața solidului, staționarea în vecinătatea suprafeței este de ordinul unei vibrații moleculare, deci 10^{-13}s (deci ciocnirea de rețea are un coeficient de acomodare $\simeq 0$, deoarece moleculele nu schimbă energia cu nodurile rețelei cristaline). În general durata medie de staționare se poate calcula cu ecuația:

$$\bar{\tau} = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}},$$

în care: $\tau_0 \simeq 10^{-15}$ s și Q este energia de interacțiune.

Notînd cu z numărul de ciocniri pe secundă și cm² între molecule și suprafață, se poate obține adsorbția superficială: $\Gamma = z\bar{\tau}$ moli/cm².

Tabela 1 conține cîteva date interesante care permit o bună înțelegere a fenomenului de adsorbție.

În cazul adsorbției fizice, energia de adsorbție variază cu poziția centrului de adsorbție și cu gradul de umplere. În general, adsorbția chimică este caracterizată printr-o energie independentă de gradul de umplere (adsorbție localizată). Acest fapt arată încă o dată diferența dintre cele două fenomene și explică

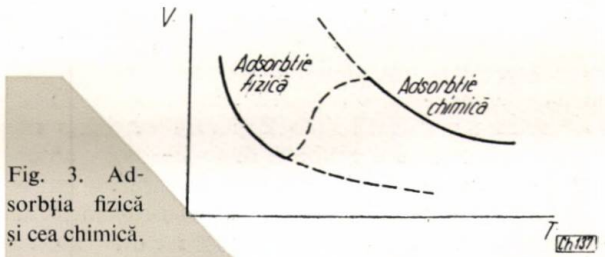


Fig. 3. Adsorbția fizică și cea chimică.

de ce, în general, nu există o legătură directă între adsorbția fizică și cataliză.

În unele cazuri adsorbția fizică poate să scadă, iar activitatea să rămînă neschimbată sau să crească. Astfel adsorbția CO pe Cu este de circa 10 ori mai mare față de H_2, iar la adaosul de Pd, adsorbția CO crește și mai mult, iar adsorbția H_2 scade. Adaosul de ThO_2 pe nichel are ca efect creșterea activității catalitice de zece ori, pe cînd adsorbția are o creștere de circa 20%.

Diagrama de energie potențială din figura 4 ilustrează deosebirea dintre cele două adsorbții, deosebire

legată de mecanismul fenomenelor. Una din curbe ($M+A_2$) reprezintă interacțiunea van der Waals; la apropierea moleculei A_2 de suprafață apare adsorbția fizică; distanța de echilibru este mare, corespunzătoare razelor van der Waals. În cazul unei disocieri,

Tabela 1

CARACTERISTICILE DE STAȚIONARE A MOLECULELOR

Q, kcal/mol	τ, s	Γ, mol/cm²	Adsorbție
0,1	10^{-13}	0	0
1,5	10^{-12}	0	reflexii
9,0	$4\cdot10^{-7}$	10^{-8}	fizică
20,0	100	—	chemosorbție
40,0	10^{-7}	—	—

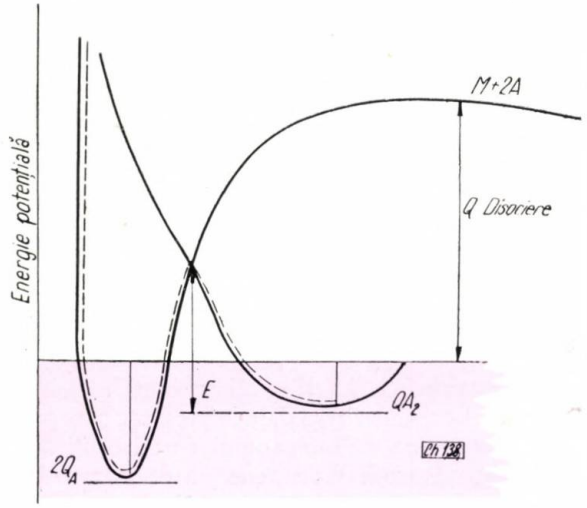


Fig. 4. Diagrama de energie potențială în cazul adsorbției fizice și al celei chimice.

distanța de echilibru este mai mică, dar molecula trebuie să aibă o energie de activare pentru a trece de pe curba $M+A_2$ pe curba $M+2A$.

Cinetica catalizei eterogene

Problema verificării activității catalizatorilor este de o importanță deosebită atît din punctul de vedere al studiului teoretic cît și din punct de vedere industrial. Metoda cinetică de studiu dă o serie de informații prețioase, care printr-un program de cercetare sistematică, după cum s-a arătat, pot conduce la cunoașterea fenomenului catalitic.

Remarcăm că în cercetarea tehnică se întîlnesc toate dimensiunile de instalații, între instalația de laborator, pilot și cea industrială; o extrapolare cît mai întinsă, ceea ce corespunde și la o economie maximă, nu se poate face decît pe baza cunoașterii unor date precise de funcționare.

Activitatea catalitică măsurată pe baze cinetice este prezentată prin date cinetice, deci măsurători de viteze de reacție în sistem static sau în general dinamic, variația vitezei de reacție cu temperatura, stabilirea efectului otrăvirilor, măsurători de activitate la reciclări și reactivări, selectivitate etc.

Viteza de reacție este reprezentată prin ecuația vitezei specifice, raportată la unitatea de suprafață:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k_s f(c_i),$$

în care $f(c_i)$ este funcție de concentrația substanțelor implicate în reacție. În multe cazuri, constanta de viteză k_s poate fi reprezentată prin ecuația:

$$k_s = Ae^{-\frac{E_{ap}}{RT}}$$

în care E_{ap} este energia aparentă de activare (energia de activare reală minus energia de adsorbție a substanțelor care se adsorb).

La aplicarea ecuației de viteză și la interpretarea datelor cinetice obținute, trebuie luat în considerare faptul că în cataliza eterogenă efectul difuziunii poate falsifica complet valorile concentrațiilor c_i.

Astfel, în reacțiile catalitice pe metal, reacțiile de suprafață sînt foarte rapide și viteza netă a procesului este influențată numai de viteza de difuziune a moleculelor reactante din faza de gaz la suprafața activă. De asemenea, și în cazul unui catalizator poros, difuziunea micșorează concentrația efectivă c_i față de concentrația calculată.

Din această cauză este normal să se utilizeze ecuații de forma:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \int_0^S k_s f(c_i)\,\mathrm{d}s$$

în care $\mathrm{d}s$ este un element de suprafață cu concentrația c_i a reactanților și S este suprafața totală.

În cazul unei suprafețe cu k_s constant:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k_s \int_0^S f(c_i)\,\mathrm{d}s,$$

și bineînțeles dacă efectul difuziunii este neglijabil:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k_s S f(c_i).$$

În unele cazuri $f(c_i)$ este o funcție de concentrație de forma $f(c)=c^n$, cunoscută și în cinetica reacțiilor în sisteme omogene, și se poate vorbi de ordinul de reacție n al reacției chimice; în general $f(c_i)$ este o funcție de concentrație complicată, în conformitate cu efectul adsorbției.

O analiză mai aprofundată a efectului difuziunii arată că acesta intervine printr-un factor separat, și astfel ecuația completă a vitezei în cataliza eterogenă se poate scrie:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k_s S f(c_i)\eta.$$

Factorul de difuziune η conține coeficientul de difuziune al speciilor reactante și alte mărimi legate de dimensiunea și forma granulelor de catalizator. Se observă deci că metoda de stabilire a efectului difuziunii constă în măsurători cu diferite dimensiuni

de granule și măsurători directe de difuziune prin metodele indicate.

De altfel, acest efect se poate manifesta și prin variația treptată a tangentei dreptei $\log k - \frac{1}{T}$, deci $\frac{d \ln k_s}{dT}$; pe de altă parte, deoarece în general η_i este funcție de c_i, ordinul real al reacției de suprafață este falsificat. Efectul difuziunii explică în parte relația dintre factorul de frecvență și energia de activare; în general s-a stabilit o ecuație de forma:

$$E = a - b \log A.$$

Pe de altă parte, această relație se poate interpreta și printr-o anumită distribuție a pozițiilor active de suprafață.

Trebuie să remarcăm că inginerul și cercetătorul rezolvă problemele cinetice din două puncte de vedere: inginerul este în general satisfăcut dacă găsește o ecuație de viteză care corelează datele și care permite calculul reactorului și controlul procesului în domeniul obișnuit de presiune și temperatură. Chimistul caută mecanismul cu ajutorul datelor cinetice experimentale și determină fazele elementare ale procesului global complicat. Apropierea dintre aceste două aspecte este deosebit de evidentă în ultimii ani. În general, inginerul este forțat să caute mecanismul care interesează caracteristicile catalizatorului. Problema determinării exacte a mecanismului este grea și, chiar în cazul unor reacții simple ca H_2+O_2, nu este lămurită.

Dificultățile cele mai mari constau în exactitatea determinărilor, deoarece este greu să se deceleze deosebiri semnificative pentru a stabili diferența între mecanismele de reacție posibile. Valoarea datelor cinetice experimentale este redusă în următoarele cazuri obișnuite:

a) multe variabile ca: timpul de contact, presiunea parțială și temperatura sînt variate în același timp;

b) presiunile parțiale sînt variate numai în domeniul de interes industrial;

c) timpul de contact nu este clar definit;

d) numărul de date experimentale la fiecare temperatură este redus;

e) analizele au rezultate false;

f) neglijarea difuziunii sau măsurarea temperaturii prea mici, unde viteza de reacție nu are valori maxime;

g) calculele de difuziune se bazează pe presupuneri nesigure;

h) catalizatorii încercați sînt diferiți și au dimensiuni diferite, fără a se măsura efectul difuziunii prin pori;

i) distribuția temperaturii în patul de cataliză nu a fost măsurată în timpul reacției;

j) catalizatorul nu este descris în detaliu, nu a fost bine definit, schimbările chimice sînt necunoscute, pierderile de greutate au fost neglijate;

k) posibilitățile de înlocuire a unor date experimentale cu date calculate sînt exagerate.

Un mijloc nou de corelare și de dirijare a experiențelor în domeniul cineticii chimice se bazează pe metodele statistice; dintr-o serie limitată de determinări corespunzătoare unor anumite condiții se poate alege calea către atingerea unor condiții optime pe baze raționale. Aceste metode matematice reduc foarte mult numărul necesar de determinări prin sistematizarea lor și de aceea ele trebuie introduse pe o scară cît mai largă în cercetarea chimică de interes teoretic și tehnologic.

BIBLIOGRAFIE

1. Săndulescu, D., Stănescu, L. și Ionescu, Al. Gh. În: Rev. Chim. **11**, Ξ. 3, martie 1960, p. 151.
2. Nicolescu, I. V., Popescu, A., Fordea, C., Papia, A. și Bally, I. În: J. de Ch. Phys. 1960, p. 409.
3. Nicolescu, I. V., Popescu, A., Spinzi, M. și Suceveanu, A. În: Revue de chimie. Acad. R.P.R. **4**, nr. 1, ian. 1959, p. 75.
4. Mihail, R., Corlăteanu, P. și Ionescu, A. În: J. de Ch. Phys. 1959, p. 568.

Combinatul chimic Borzești—vedere parțială.

DETERMINAREA ŞI CORELAREA ACTIVITĂŢII CATALIZATORILOR CU SUPRAFAŢA SPECIFICĂ ŞI POROZITATEA*

Cl. Sfinţescu

Termenul de activitate a catalizatorilor nu este încă definit în mod univoc. În general, activitatea se exprimă pe baza unui test de performanţă, care se realizează pe o instalaţie standardizată, în condiţii identice pentru fiecare catalizator, comparaţia activităţilor avînd sens numai între catalizatorii aceleiaşi reacţii. Această performanţă se exprimă ca randament, conversie, selectivitate sau constanta vitezei de reacţie.

Testele de performanţă, mijlocul cel mai sigur de comparare a catalizatorilor, sînt însă de obicei greu de realizat, avînd în vedere numeroşii parametri care trebuie menţinuţi constanţi, pentru a se varia numai catalizatorul. Din acest motiv s-a încercat corelarea acestor teste sau, mai adesea, a performanţelor directe din instalaţie, cu alte mărimi mai uşor de determinat.

S-a văzut că adsorbţia reactanţilor pe suprafaţa catalizatorilor precede etapa de realizare a reacţiei chimice propriu-zise. Adsorbţia fiind proporţională cu suprafaţa catalizatorului, s-a considerat că măsurarea acestei mărimi poate fi corelată cu activitatea pe baza unui test de performanţă. Într-adevăr, într-o serie de reacţii, ca de exemplu dehidrogenarea butenei la butadienă, s-a constatat un paralelism direct între activitate şi această suprafaţă. De aici nu se poate trage însă concluzia că un catalizator cu suprafaţă specifică mare trebuie să fie neapărat şi foarte activ, din două motive:

— măsurătorile dau suprafaţa totală, nu numai cea activă;

— suprafaţa măsurată cu ajutorul unor molecule mici poate să corespundă unor pori strîmţi, care să nu permită accesul moleculelor, eventual mai mari, ale reactanţilor.

Deci legătura între activitate şi suprafaţă nu este clară în toate cazurile; determinările de suprafeţe specifice au devenit însă determinări standard, uneori obligatorii pentru fixarea caracteristicilor unui catalizator, şi se realizează în special prin metoda B.E.T.

Cercetările în legătură cu suprafaţa catalizatorilor au început încă din anul 1929, cînd o serie de cercetători au întreprins studii în special în legătură cu chemosorbţia gazelor pe catalizatori, iar studiile de adsorbţie fizică, ca mijloc de a obţine informaţii asupra suprafeţelor relative ale materialelor solide începuseră şi mai înainte, prin anul 1925. Dificultatea principală, care nu a fost rezolvată decît o dată

* Referat prezentat la simpozionul « *Tehnologia şi controlul fabricării catalizatorilor utilizaţi în industria petrochimică şi de prelucrare a ţiţeiului* », Bucureşti, 18—19 octombrie 1961.

cu apariția lucrărilor lui B r u n a u e r și E m m e t t, era aceea că nu se putea corela cantitatea de gaze chemosorbită sau absorbită fizic cu o fracțiune cunoscută a suprafeței. Acești autori au fundamentat, în anul 1937, experimental, metoda care din 1938 avea să se numească metoda B.E.T. (B r u n a u e r, E m m e t și T e l l e r, Journ. Am. Chem. Soc. *60*, p. 309).

Această metodă se bazează pe ipoteza că adsorbția unui gaz oarecare, la temperatura lui de lichefiere, pe un catalizator, are loc, în primul rînd, prin completarea integrală a unui strat monomolecular, care umple toți porii catalizatorului, și că momentul începerii completării celui de-al doilea strat molecular poate fi observat pe o diagramă reprezentînd numărul de cm^3 de gaz adsorbit/gram de catalizator, în funcție de presiunea relativă a gazului deasupra catalizatorului (fig. 1).

Într-adevăr, s-a observat experimental că izotermele diverselor gaze cu mărimi de molecule apropiate, la temperatura de lichefiere, pe un același catalizator, prezentau o porțiune liniară care începea aproximativ de la aceeași valoare a volumului adsorbit. O primă încercare de determinare grafică a acestui punct, denumit punctul *B*, urmată de calcularea suprafeței specifice, neducînd la rezultate aplicabile în toate cazurile, s-a trecut la un studiu mai amănunțit.

Deducții ulterioare, bazate pe raționamentul lui L a n g m u i r pentru stratul monomolecular, au dus la obținerea ecuației:

$$v_e = \frac{v_m c p_e/p_s}{\left(1 - \frac{p_e}{p_s}\right)\left[1 + (c-1)\frac{p_e}{p_s}\right]}, \qquad (1)$$

în care:

v_e este volumul adsorbit la presiunea p_e de 1 g catalizator;

p_e — presiunea de echilibru;

p_s — presiunea vaporilor saturați ai gazului adsorbit, la temperatura determinării;

c — o constantă funcție de căldurile de adsorbție și de lichefiere;

v_m — volumul de gaz necesar pentru completarea monofilmului (primul strat molecular).

Rearanjînd această ecuație sub forma:

$$\frac{x}{(1-x)v_e} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot x; \quad x = \frac{p_e}{p_s}, \qquad (2)$$

se constată că, la reprezentarea termenului din stînga în funcție de x, se obține, pe o porțiune situată între $0{,}05 < x < 0{,}35$, o linie dreaptă ale cărei pantă și intersecție determinate permit calcularea lui v_m.

Cunoscîndu-se v_m, numărul de molecule într-un mol de gaz N_A și suprafața moleculei gazului M, se obține suprafața catalizatorului:

$$S = \frac{v_m}{22\,400} N_A \cdot M \frac{m^2}{g} = 4{,}38\, v_m. \qquad (3)$$

Gazul cu care s-au făcut cele mai multe cercetări este azotul, iar mărimea moleculei lui (16,2 Å²) a fost determinată în funcție de densitatea în fază lichidă.

Aparatura necesară pentru obținerea izotermei de adsorbție constă din:

a) un sistem pentru producerea de vid înaintat;

b) un sistem de purificare și depozitare a azotului;

c) un sistem termostatat de măsurare a volumelor și presiunilor gazului;

d) bulbul pentru probă.

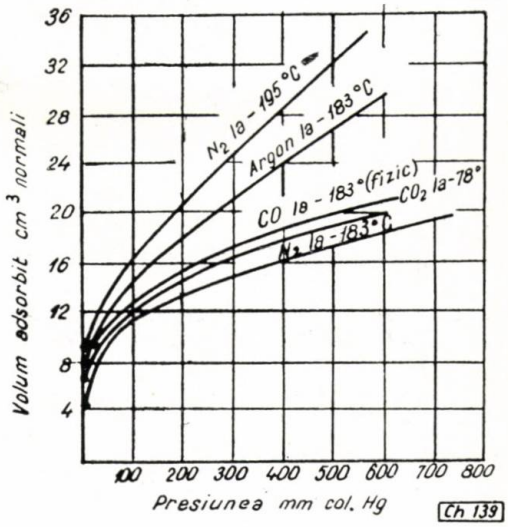


Fig. 1. Izoterme de adsorbție pe un catalizator de fier pentru diverse gaze în apropierea punctului de fierbere.

Există foarte multe tipuri de aparate; 56 dintre ele au fost publicate de J o y (Vacuum, *3*, 1953, p. 254).

Schița unei asemenea instalații duble este dată în figura 2. Ea a rezultat din simplificarea schemei propuse de V. D a n e s (Chemicke Listy, *49*, 1955, p. 977).

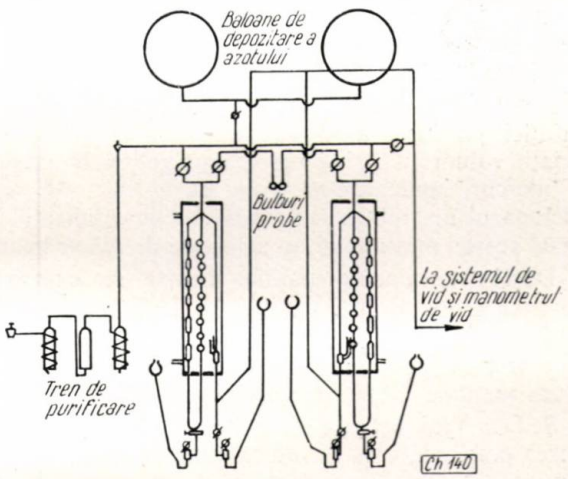


Fig. 2.

Proba cîntărită în bulbul respectiv este sudată la instalație și degazată sub vid prin încălzire cu un cuptoraș la o temperatură corespunzătoare, pînă cînd presiunea remanentă ajunge la 10^{-4} — 10^{-5} mm col. Hg.

Biuretele, etalonate cu mercur, se găsesc într-o manta termostatată, împreună cu o ramificație

spre unul din brațele manometrului în care, cu ajutorul unei pere de mercur și al unui sistem de semnalizare, nivelul mercurului se menține constant. Cealaltă ramură a manometrului se află în legătură permanentă cu pompa de vid, astfel că măsurătorile nu sînt influențate de presiunea barometrică.

Variația volumului de mercur în biurete și în manometru se face cu ajutorul unei pere de sticlă susținută de o furcă glisantă vertical pe o bară de aluminiu și prevăzută cu o cremalieră pentru variația fină a înălțimii. Citirea indicațiilor se face cu un catetometru, pînă la zecimi de milimetru.

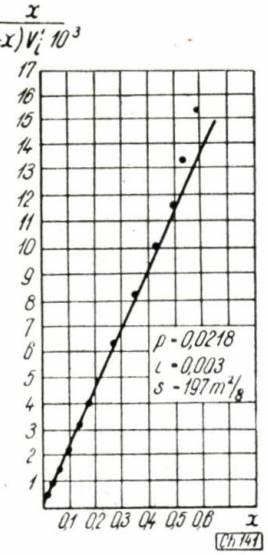


Fig. 3

Sistemul de vid este compus dintr-o pompă mecanică cu ulei și o pompă de difuzie cu mercur, iar măsurarea se face cu un manometru Mc Leod.

Înafara spațiului din biuretă, care este cunoscut anterior prin calibrarea acesteia, gazul introdus ocupă și spațiul cuprins între reperele superioare ale biuretelor, nivelul zero al manometrului (la punctul de semnalizare) și robinetele de acces al gazului dinspre vasul rezervor și spre probă. Acest spațiu mort, notat s_{m1}, este constant pentru toate determinările, și reprezintă o caracteristică constructivă a aparatului, pe cînd al doilea spațiu mort, notat s_{m2}, situat după robinetul de acces spre probă, depinde de cantitatea de catalizator și de modul cum se face sudura probei la aparat. De aceea, s_{m2} trebuie determinat la fiecare catalizator nou introdus în aparat.

Aceste spații moarte se determină prin măsurarea variației presiunii unui gaz introdus în aparat la variația volumului, prin umplerea sau golirea biuretelor cu mercur, aplicîndu-se legea Boyle-Mariotte. Întrucît gazul nu trebuie să fie adsorbit de catalizator în cursul acestei măsurători, se folosește de obicei heliul.

După determinarea spațiilor moarte, se degazează din nou proba și se introduce în biuretele goale o cantitate de azot, care, în volumul cunoscut v_0, are o presiune p_0 ce se măsoară la manometru, temperatura mantalei fiind constantă și cunoscută.

Se face apoi legătura cu proba și se așteaptă stabilizarea presiunii, ceea ce indică atingerea echilibrului. Se măsoară această presiune p_1, și în continuare se introduce mercur în prima biuretă, micșorînd volumul ocupat de gaz v_2, deci mărind presiunea deasupra catalizatorului. Se stabilește un nou echilibru de adsorbție, presiunea respectivă p_2 este măsurată și notată; se repetă operația de cîteva ori, pînă ce se acoperă tot intervalul de presiuni relative, pentru determinarea izotermei de adsorbție, sau intervalul de aplicare a relației B.E.T., ceea ce durează mult mai puțin.

În tot timpul adsorbției, proba de catalizator este menținută într-un vas Dewar umplut cu azot lichid.

Volumul normal adsorbit la fiecare determinare este dat de ecuația:

$$v'_e = (p_0 v_0 - p_e v_i) \frac{273}{T_t \cdot 760} \text{ cm}^3/\text{probă}, \quad (4)$$

în care:

v'_e este volumul de gaz adsorbit de probă;
p_e — presiunea de echilibru corespunzătoare;
T_t — temperatura absolută a apei din mantaua termostatată, sau a mediului înconjurător;
v_i — volumul de gaz din biuretă.

Se determină în continuare, în funcție de greutatea probei, volumul de gaz adsorbit/gram de catalizator v_e, și se calculează expresia:

$$\frac{x}{(1-x)\ v_e},$$

care se reprezintă în funcție de x (x fiind egal, după cum s-a menționat, cu p_e/p_s) (fig. 3).

Prin unirea punctelor respective se determină panta și intersecția liniei drepte obținute, iar volumul adsorbit pentru completarea monofilmului v_m este dat în relația:

$$v_m = \frac{1}{\text{panta} + \text{intersecția}}. \quad (5)$$

Întrucît trasarea grafică a dreptei este subiectivă și poate duce la erori în ceea ce privește aprecierea pantei și intersecției, în lucrările efectuate, s-a aplicat, pentru obținerea lor, metoda celor mai mici pătrate.

În acest scop se calculează următoarele expresii:

$$\Sigma x;\ \Sigma \frac{x}{(1-x)\ v_c};\ \Sigma x \cdot x;\ \Sigma x \cdot \frac{x}{(1-x)\ v_c},$$

și se aplică relațiile care dau panta p și intersecția i, sub forma:

$$p = \frac{\left(\Sigma x \frac{x}{(1-x)\ v_e}\right) n - \left(\Sigma \frac{x}{(1-x)\ v_e}\right) \Sigma x}{(\Sigma x \cdot x)\, n - (\Sigma x)(\Sigma x)}; \quad (6)$$

$$i = \frac{\Sigma \frac{x}{(1-x)\ v_e} - (\Sigma x)\, p}{n}, \quad (7)$$

în care n este numărul de puncte determinate.

Pe baza acelorași determinări experimentale, pornind însă de la considerații termodinamice asupra analogiei relațiilor pentru filme condensate pe suprafețe solide cu cele pentru filme condensate pe suprafețe lichide, W. Harkins și G. Jura (Journ. Am. Chem. Soc. *66*, 1944, p. 1366) au dezvoltat o metodă de calcul după care suprafața se obține din relația:

$$S = K\sqrt{A}, \quad (8)$$

în care:

A este panta dreptei obținute prin punctele reprezentînd perechile de valori log x față de $1/v_e^2$;

— o constantă specifică gazului adsorbit (4,06 pentru azot), obținută pe baza metodei absolute a lui H a r k i n s și J u r a, care va fi descrisă în continuare.

În figura 4 este dată o asemenea reprezentare grafică, suprafața fiind obținută din pantele porțiunilor liniare ale dreptelor situate la valori mai mici ale lui x.

Folosirea azotului în metoda B.E.T. clasică este posibilă însă numai pînă la o valoare a suprafeței de minimum 4—5 m²/g; în această zonă de suprafețe, dificultățile de a avea probe suficient de mari pentru o adsorbție sensibilă îngreunează aplicarea practică a procedeului. De aceea, se preferă, pentru suprafețe mici, folosirea de gaze cu presiunea de saturație redusă la temperatura de lucru, ceea ce mărește mult precizia la cantități mici de gaze adsorbite. Astfel, azotul are, la temperatura de lucru, o presiune de saturație de circa 900—1 000 mm col. Hg, pe cînd etanul, de exemplu, la —183°C, are presiunea de saturație de 0,1 mm col. Hg, ceea ce permite la adsorbții reduse determinarea presiunilor relative cu mult mai mare precizie, folosind pentru măsurarea presiunii manometrul Mc Leod. Din cauza presiunilor extrem de mici cu care se lucrează, nu este permisă nici un fel de neetanșeitate; de aceea, aparatele respective sînt confecționate în întregime din sticlă, cu trape de mercur în loc de robinete. Precauții speciale trebuie luate pentru a preveni transpirația termică a pereților aparatului, prin vidarea întregii instalații sub încălzire.

Gazul cel mai folosit pentru măsurători sub 5 m²/g este kriptonul la —196°C (presiunea de saturație 3 mm col. Hg), care nu necesită precauții de etanșeitate atît de deosebite ca etanul, dar permite o măsurare destul de precisă (R. A. H a u l, Angew. Chemie *68*, 1956, p. 238). Pentru măsurarea presiunilor, R o s e n b e r g (Journ. Am. Chem. Soc. *70*, 1956, p. 2 929) folosește un termistor.

Se mai folosesc uneori, în mult mai mică măsură, *n*-butan la 0°C, vapori de apă sau heptan la 25°C (H a r k i n s, J u r a, Journ. Am. Chem. Soc. *66*, 1944, p. 1 356); D e r j a n s k i (Zavodskaia laboratoria, *24*, 1958, p. 1 463) întrebuințează pentru apă o tehnică de lucru analogă celei clasice, iar doi cercetători indieni (P u r i și S h a r m a, Journ. of. sci. and ind. res. *15 B*, 1956, p. 178) au folosit tot vapori de apă la 25°C, pe baza unei metode puse la punct pentru îngrășăminte. Ultima metodă se bazează pe o relație semiempirică, ce permite determinarea suprafeței dintr-un singur punct experimental. Aceste metode nu au căpătat o răspîndire prea mare și, deși par mai convenabile, n-au reușit să înlocuiască metoda cu azot.

La metoda B.E.T. clasică, remarcăm următoarele caracteristici care se răsfrîng asupra complexității aparaturii care trebuie folosită:

— Adsorbția se face la temperatura de —195°C, deci este nevoie de azot lichid și de instrumente de măsurare cu mare precizie a temperaturilor scăzute.

— Degazarea se face la temperatură ridicată și presiune scăzută ($< 10^{-5}$ mm col. Hg), deci este nevoie de un sistem de producere și măsurare a vidului înaintat.

— Stabilirea echilibrului, în special în porțiuni cu presiune relativă mai ridicată, durează foarte mult; metoda consumă în general foarte mult timp.

E m m e t (Capitolul « Măsurătorile suprafeței » în « Progrese în cataliză » vol. *1*), unul din autorii metodei și cel care s-a ocupat foarte mult în continuare cu aplicarea ei, a arătat că erorile cele mai mari la determinarea unei valori absolute se fac la alegerea valorii suprafeței secțiunii moleculei de azot. Această valoare poate fi calculată din densitatea azotului în fază lichidă sau solidă, după starea în care ar fi adsorbit, și care nu este cunoscută cu precizie. Întrucît între ele este o diferență de 20% rezultă că precizia metodei, față de rezultatele absolute, poate fi privită ca nesigură cel puțin cu acest procentaj. Ulterior, precizia valorii s-a îmbunătățit și cifra 16,2 Å² este cea mai folosită astăzi. În cazul unor determinări făcute asupra unei serii de probe de același tip de catalizator, folosirea aceleiași valori pentru suprafața moleculei, în toate cazurile, permite obținerea unor bune rezultate relative.

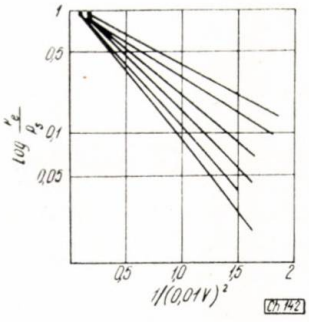


Fig. 4. Izoterme de adsorbție ale azotului pe diverși catalizatori în reprezentarea lui H a r k i n s și J u r a.

Inconvenientele operative enumerate, precum și sursele de erori obiective care micșorează posibilitatea de folosire a rezultatelor ca valori absolute, au determinat apariția unor metode simplificate care permit efectuarea de analize de serie într-un timp mai scurt și în laboratoare mai puțin utilate. În legătură cu posibilitățile de simplificare, T e m k i n (Jurn. fiziceskoi himii, *29*, 1955, p. 1 610) dă unele argumente teoretice.

Diverse determinări de suprafețe au arătat că intersecția dreptei B.E.T. cu axa ordonatelor are o valoare foarte mică, în comparație cu panta (sub 1%), și deci s-ar putea considera că dreapta trece prin originea axelor de coordonate, ceea ce nu ar afecta prea mult valoarea lui v_m (ecuația 5). Această ipoteză simplifică foarte mult experimentările, reducîndu-le la determinarea unui singur punct situat într-o zonă de presiune relativă de aproximativ 0,20—0,21 (D. P. D o b i c i n și T. C. T e l i n s k a i a, Jurnal fiziceskoi himii, *33*, 1959, p. 204), la trasarea grafică a dreptei prin acest punct și prin origine, sau la aplicarea ecuației (J. H e r ș c o v i c i, Cl. S f i n ț e s c u și alții, Jurnal obșcei himii, sub tipar):

$$S = \frac{0{,}005278}{g} \cdot \frac{p_s - p_e}{p_s} (pv_0 - p_e v_e) \frac{m^2}{g}, \qquad (9)$$

în care:

$$0{,}005278 = \frac{4{,}38 \times 273}{298 \times 760}.$$

Aparatura însăși se poate simplifica foarte mult, eliminîndu-se biuretele de gaz umplute cu mercur și mantaua termostatată, și determinîndu-se spațiul mort prin criterii geometrice. Aceste simplificări sînt posibile la determinările de serie unde este nevoie de valori relative obținute într-un timp scurt.

Innes (Anal. Chem. *23*, 1951, p. 759) descrie un aparat în care azotul este introdus continuu, cu un debit absolut constant, astfel că suprafața este calculată din timpul necesar pentru atingerea unei presiuni relative finale de 0,2. Degazarea probei se efectuează separat într-un cuptor, după montarea ei la aparat făcîndu-se numai o degazare ușoară sub vid de 0,3 mm col. Hg, cîteva minute. Rezultatele obținute, comparate cu metoda clasică, au arătat devieri sub 5%.

Recent, E. Schlosser (Chemie Ing. Technik *31*, 1959, p. 799) a construit un aparat tot cu alimentare continuă printr-o capilară, care menține deasupra probei o presiune apropiată de aceea de echilibru. Instalația înregistrează automat curba, iar alimentarea cu azot lichid a vasului Dewar, în care este introdusă proba, este automatizată prin intermediul unui termistor.

O altă instalație (R. A. Haul și G. Dumbgen, Chemie Ing. Technik *31*, 1960, p. 349) introduce următoarele simplificări:

— se înlătură corecția pentru spațiul mort, prin folosirea unui dispozitiv diferențial;

— se determină dreapta dintr-un singur punct;

— se înlătură aparatura de vid înaintat, prin spălarea probei cu un curent de azot încălzit.

Determinarea durează foarte puțin, iar rezultatele sînt cu ~ 5—10% sub valorile B.E.T. standard.

Simplificări bazate tot pe eliminarea tehnicii de vid apar și în articolele lui Löbenstein și Deitz (Journ. of Research Nat. Bur. of Stand. *46*, 1951, p. 51), care determină suprafața prin adsorbția azotului dintr-un amestec cu heliul. Degazarea nu se face în vid, ci prin încălzire în curent de heliu. Determinările corespund destul de bine cu cele clasice.

În ultimul timp s-a introdus în măsurătorile de izoterme de adsorbție pentru suprafața specifică tehnica cromatografiei de gaze.

Un astfel de aparat este cel propus de F. M. Nelsen și F. T. Eggertsen (Anal. Chem. *30*, 1958, p. 1 387), în care azotul dintr-un amestec de azot și heliu este adsorbit de probă la temperatura de —195°C și apoi este desorbit prin încălzirea probei. Azotul desorbit este măsurat continuu prin celula de conductibilitate termică, ceea ce are avantajul unei mai mari rapidități și al unei game mai mari de suprafețe determinabile, față de măsurătorile presiune-volum în sistem static. Modul de lucru este asemănător cu acela al cromatografiei de gaze, adsorbantul fiind însăși proba, iar gazul, un amestec cunoscut al adsorbatului cu un gaz inert. Compoziția gazului la ieșire este analizată foarte ușor cu celula de conductibilitate, iar rezultatele se înregistrează cu ajutorul unui potențiometru. La introducerea probei în azot lichid se produce un vîrf al curbei datorită adsorbției azotului, iar la desorbție se obține un vîrf îndreptat în sens contrar. Suprafețele de sub curbe sînt proporționale cu cantitatea de azot adsorbită și pot fi calibrate cu un material a cărui suprafață a fost determinată prin altă metodă. Ca gaze inerte se pot folosi heliul sau hidrogenul. Măsurătorile cromatografice ale suprafeței au căpătat o foarte mare extindere și au fost fabricate aparate industriale ca sorptometrul Perkin-Elmer descris de L. S. Ettre și G. Carotti (Chimica e l'industria *42*, 1960, p. 864), care, spre deosebire de cel descris, nu este etalonat după un material cu suprafață cunoscută, ci prin introducerea într-un punct al cromatogramei a unei cantități cunoscute de azot, care este înregistrată și permite aprecierea cantităților de azot adsorbite și desorbite de probă, tratate apoi după metoda clasică, trasîndu-se dreapta B.E.T. dintr-un singur punct sau din trei puncte. Degazarea se face prin încălzirea probei, separat, într-un curent de heliu.

Cantitatea de gaz adsorbită poate fi însă determinată și gravimetric, prin măsurarea creșterii în greutate a probei. La început, cantitățile de gaz adsorbite erau măsurate chiar în aparatul de adsorbție, prin determinarea alungirii unei spirale elicoidale de cuarț, de care era suspendată proba. Spirala de cuarț avea un reper care era urmărit cu un microscop culisabil micrometric vertical, iar alungirea era calibrată cu greutăți cunoscute (Mc Bain-Bakr, Journ. Am. Chem. Soc. *48*, 1926, p. 690).

O descriere detaliată a unei aparaturi cu spirală de cuarț o dau Bering și alții (Jurnal fiziceskoi himii, *31*, 1957, p. 712 și Dokladî Akademii Nauk *44*, 1954, p. 497). Modul de lucru și calculul sînt asemănătoare cu cele de la metoda volumetrică. Perechile de valori presiune-cantități de gaz adsorbit sînt prelucrate după ecuația B.E.T.

Tot o metodă gravimetrică, la care însă nu se folosește tehnica de vid și nici temperaturile scăzute, este aceea a lui Rubinștein și Afanasiev (fișa S. E. Procese și Aparate, nr. 1) ale cărei avantaje fac să poată fi folosită cu ușurință în laboratoare mai puțin dotate. Metoda dinamică de studiere a adsorbției vaporilor dintr-un curent de gaz inert la presiune normală, așa cum a fost numită de autorii ei, se realizează în instalația din figura 5, astfel: azotul (gazul purtător) este împărțit în doi curenți precis măsurați, unul care barbotează prin adsorbitorul în care se saturează cu benzen, și celălalt cu care se unește ulterior pentru a varia presiunea vaporilor de benzen. Proba de catalizator este încălzită la o temperatură moderată, este păstrată într-un exsicator și cîntărită repede în tubul de adsorbție, înainte de a fi introdusă în aparat. Se fixează din cele două debite ale azotului o presiune relativă convenabilă, se introduce după stabilizarea debitelor proba în locul respectiv și se saturează pînă la o greutate constantă. O modificare a acestei metode a adus-o Roginski, care a introdus în locul cîntăririi o tehnică de analiză cromatografică. După

atingerea primului echilibru se schimbă debitele, pentru a modifica presiunea relativă, și se repetă operația pînă la acoperirea intervalului de presiuni relative care interesează. Prelucrarea datelor se face după ecuația clasică, iar determinările comparative dau o bună concordanță cu metoda B.E.T. standard.

Metodele menționate, inclusiv cea clasică, sînt însă metode relative, care se bazează pe unele ipoteze simplificatoare ce determină ca datele respective să nu aibă caracterul sigur al măsurătorilor absolute. În 1944, Harkins și Jura (Journ. Am. Chem. Soc. *66*, p. 1 362) au dezvoltat o metodă care nu operează cu mărimea moleculei gazului adsorbit, și pe care ei o consideră ca metodă absolută de determinare a suprafeței specifice. Tehnica deosebit de dificilă a acestei metode a făcut ca numărul determinărilor realizate să fie foarte mic; acestea însă au dus la importanta concluzie că metoda adsorbției de gaze dă rezultate reale, lucru dovedit prin măsurători făcute asupra aceluiași material, TiO_2, prin ambele metode, și care au dat rezultate concordante (13,9 m^2/g prin metoda B.E.T. și 13,8 m^2/g prin metoda absolută).

Principiul acestei metode este următorul: un cristal fără crăpături, suspendat în vaporii saturați de deasupra unui lichid, se acoperă cu un film adsorbit, care se îngroașă pînă cînd energia lui superficială este egală cu aceea a lichidului din toată masa. În cazul acestui echilibru, la cufundarea cristalului în lichid, unicul schimb de energie va fi cel datorit dispariției suprafeței filmului adsorbit. Dacă această experiență se realizează într-un calorimetru de mare sensibilitate, atunci creșterea de energie va putea fi măsurată prin creșterea de temperatură a lichidului, și, împărțind această valoare la energia lui superficială, se va putea obține suprafața filmului din care — cu o mică corecție pentru grosimea filmului adsorbit — se obține suprafața.

Un alt mod de a rezolva problema determinării suprafețelor specifice, mai simplu, dar mai empiric și mai puțin răspîndit, este acela al sorbției din soluții, înțelegînd prin sorbție atașarea de molecule străine la o suprafață solidă și cuprinzînd procese diferite, ca adsorbția, absorbția, chemosorbția, schimbul de ioni și combinațiile dintre ele.

O serie de experiențe mai vechi au arătat că acizii grași, neramificați, au proprietatea de a se răspîndi pe o suprafață pînă la atingerea grosimii unui strat monomolecular format dintr-o serie de molecule de acid, așezate unele lîngă altele și orientate perpendicular pe suprafața respectivă. În principiu, metoda este foarte simplă. Se pune în contact materialul a cărui suprafață vrem să o determinăm cu o soluție de acid gras de o anumită concentrație, iar după ce se consideră că s-a atins echilibrul se analizează concentrația acidului într-o parte alicotă. Presupunîndu-se că acidul consumat a fost adsorbit de materialul respectiv, din mărimea moleculei de acid gras se poate afla suprafața. Cu toată simplitatea aparentă a metodei, trebuie luate precauții speciale în privința purității substanțelor. Analiza precisă a cantităților de acid din soluții se face prin diverse metode: evaporarea la sec a unei probe din soluții și a unei probe-martor (Smith și Fuzek, Journ. Am. Chem. Soc. *68*, 1946, p. 229), prin metode colorimetrice (Hill, Journ. Chem. phys. *15*, 1947, p. 767), titrări conductometrice (Maron, Ulevici, Elder, Anal. Chem. *21*, 1949, p. 691). Adsorbția de acizi grași pentru determinarea suprafeței a fost folosită la catalizatori ca platină, nichel-Raney, alumină, silice etc. Valorile astfel calculate au fost comparate cu valori după B.E.T., obținîndu-se o bună concordanță în special la materialele cu pori mai mari (molecula de acid fiind de 17—25 Å² va putea pătrunde mai greu în porii mici în care molecula de azot de 15—16 Å² pătrunde ușor).

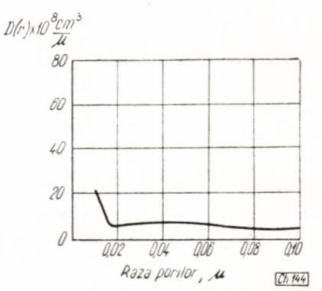


Fig. 5. Funcția de distribuție a mărimii porilor pentru silice-alumină.

Tot ca metode de sorbție din soluții s-au folosit: sorbția de coloranți ca Ponceau 2R și albastru de metilen; sorbția de agenți superficiali activi ca hexadecanol și oleat de sodiu; aceste metode sînt de asemenea empirice și cu o aplicabilitate mai redusă.

Berson și Sanlaville (Journ. Chim. phys. *47*, 1950, p. 108) au folosit adsorbția de iod în fază lichidă într-o soluție de iod în iodură de potasiu, pentru aflarea suprafeței negrului de fum.

Scheumann și Rescorla (Anal. Chem. *20*, 1949, p. 196) au folosit la determinarea suprafeței catalizatorilor, pentru cracarea catalitică, adsorbția de către catalizator a aromatelor dintr-o soluție de hidrocarburi, măsurarea lor făcîndu-se prin modificarea indicelui de refracție, aceasta fiind apoi corelată cu suprafața.

Mărimea porilor și distribuția mărimii porilor

De foarte multe ori nu este suficient să se urmărească mărimea suprafeței unui material; trebuie considerat și faptul dacă această suprafață provine din pori mici sau mari.

Metodele de măsurare a mărimii porilor sînt:

1. Măsurători directe cu calibre, după secționarea probelor.

2. Metode așa-numite de deplasare, care se bazează pe umplerea porilor cu un lichid la fierbere, uscarea superficială și cîntărirea cantității de lichid adsorbit (apă, CCl_4, hidrocarburi).

3. Metoda cu mercur și heliu, care se bazează pe umplerea volumului în care se găsește proba de catalizator cu heliu și cu mercur, diferența dintre cele două volume corespunzătoare fiind tocmai volumul porilor inaccesibili la pătrunderea mercurului.

4. Metoda principală de determinare este aceea indicată de Ritter și Drake (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *17*, 1945, p. 782), aplicată și la Institutul Lensoviet din Leningrad, și care se bazează pe fenomenul de depresiune capilară, adică pe rezistența pe care o opune tensiunea superficială la intrarea în

pori a lichidelor care nu udă solidul, cu unghi de contact $> 90°$. Proba de catalizator este introdusă într-o autoclavă, acoperită cu mercur și cu un sistem oarecare se face presiune în sistem.

În funcție de presiunea exercitată, o parte din porii materialului cu raza peste o anumită dimensiune vor fi umpluți cu mercur, consumul acestuia

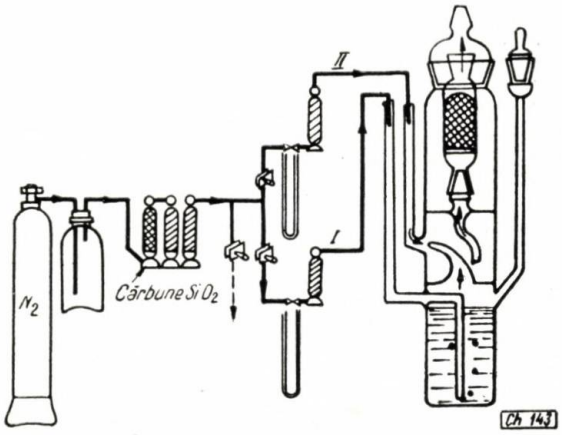


Fig. 6. Schema de așezare a ansamblelor aparatului Rubinștein-Afanasiev.

putînd fi măsurat prin scăderea nivelului într-un dilatometru. Relația între raza porilor și presiunea corespunzătoare este:

$$r = -2\frac{\sigma \cos \theta}{p}, \qquad (10)$$

în care:

σ este tensiunea superficială;
θ — unghiul de contact (de obicei 130—140° pentru mercur);
r — raza porului în care intră mercurul la presiunea p;
p — presiunea care trebuie aplicată pentru a umple cu mercur porii de rază r.

Rezultă că între distribuția mărimii porilor și perechile de valori presiune exercitată-volum accesibil există o relație biunivocă.

Distribuția mărimii porilor este o funcție a razei, indicînd volumul de pori de diferite raze care se găsesc într-un material, și matematic reprezintă expresia:

$$D(r) = \left(\frac{p}{r}\right)\frac{d(V_t - V)}{d_p}, \qquad (11)$$

în care:

p este presiunea;
r — raza;
V_t — volumul total al porilor;
V — volumul porilor mai mici ca r;

deci $\frac{d(V_t - V)}{d_p}$ reprezintă raportul creșterii infinitezimale a volumului umplut cu mercur, la o creștere infinitezimală a presiunii. Dintr-o serie de valori presiune-volum se trasează o curbă $(V_t - V)$ față de p și se diferențiază pentru aflarea lui $\frac{d(V_t - V)}{d_p}$. Raza corespunzătoare r se află din ecuația (10). Din ecuația (11) se află $D(r)$ și se reprezintă $D(r) = f(r)$ ca în figura 6.

Tot pentru determinarea distribuției mărimii porilor se mai poate folosi metoda adsorbției și desorbției gazelor, trasîndu-se izoterma de adsorbție și desorbție a azotului la $-195°C$, pe întreaga porțiune de presiuni relative, nu numai pe cea corespunzătoare metodei B.E.T. Volumul total al porilor V_t este considerat cel corespunzător adsorbției la presiunea relativă ~ 1 și se obține din relația:

$$V_t = \frac{v_s M}{V_m \rho_a}\ \mathrm{cm^3/g}, \qquad (12)$$

în care:

v_s este volumul normal de azot adsorbit la presiunea de saturație;
M — greutatea moleculară a fazei adsorbite;
V_m — volumul molar al fazei adsorbite lichide;
ρ_a — densitatea fazei adsorbite (0,808 pentru N_2 la temperatura de fierbere).

Volumul total al porilor este folosit adesea pentru calcularea razei medii a porilor, o mărime care dă oarecare informații asupra distribuției mărimii porilor și care se obține pe baza ipotezei formei cilindrice a porilor din raportul între volum și suprafața specifică a catalizatorului:

$$r_m = \frac{2V_p}{S}\ \text{Å}. \qquad (13)$$

Pentru determinarea distribuției mărimii porilor se folosește de obicei izoterma de desorbție, pentru că pe această ramură se realizează echilibrul termodinamic mai ușor decît pe ramura de desorbție.

Desorbția absorbantului din porii adsorbantului nu se poate face după legile evaporării dintr-o masă de lichid, din cauza efectului de scădere a presiunii de vapori deasupra unui menisc concav, format de lichidul condensat în pori, după relația lui K e l v i n:

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{2\sigma V_m \cos\theta}{r \cdot R \cdot T}, \qquad (14)$$

cu semnificațiile cunoscute.

Dacă se presupune că porii sînt cilindrici și că unghiul de contact este zero (lichidul udă complet adsorbantul), atunci r, care este raza de curbură a meniscului, poate fi considerată raza porului. Prelucrarea matematică a datelor experimentale obținute din adsorbția azotului pe catalizator este ceva mai complicată, din cauza razei porului, care este deformată de grosimea filmului de adsorbant condensat pe pereți, și este expusă de W h e e l e r (Catalysis, vol. II, sub redacția lui E m m e t t).

Determinarea distribuției mărimii porilor a mai fost realizată și prin alte metode ca adsorbția vaporilor (CCl_4 + centan) determinată gravimetric sau printr-o metodă simplă bazată pe proprietățile de curgere a fluidelor, dezvoltată de Innes (Anal. Chem., *28*, 1956, p. 332).

Metoda lui Innes determină volumul total al porilor, după care se poate afla cu relația (13) raza medie. Innes titrează o pulbere de catalizator cu un lichid care o umectează și presupune că primele picături sînd adsorbite în porii particulelor, pulberea păstrînd proprietățile de curgere ale unui fluid, iar după ce porii au fost umpluți, lichidul începe să ocupe spațiul dintre particule, ceea ce se evidențiază prin transformarea pulberii într-o turtă care nu mai prezintă proprietăți de curgere. Volumul de lichid corespunzător punctului final, care este fixat într-un mod mai mult sau mai puțin arbitrar, este împărțit la greutatea probei și reprezintă volumul porilor în cm^3/g de catalizator. Autorul indică o deviație de 0,01 cm^3/g față de metoda convențională.

Metodele menționate reprezintă numai o parte din literatura de specialitate care se ocupă cu problemele de activitate și suprafață ale catalizatorilor. Aceste probleme se bucură de o atenție din ce în ce mai mare din partea celor care lucrează în industria chimică.

Rubrica tînărului inginer

FAOLITUL

în protecția anticorosivă

L. Schwartz

În literatura de specialitate a materialelor plastice rezistente la coroziune întîlnim, sub diverse denumiri comerciale, ca Faolit (U.R.S.S., R.S.C.), Haweg (R. F. G., S.U.A.), Keebush (Anglia) etc., un produs interesant prin calitățile pe care le prezintă:

— rezistență chimică remarcabilă față de acizii neoxidanți, iar la unele produse și față de alcalii;
— rezistență termică relativ ridicată (150°C);
— greutate specifică relativ mică (1,4—1,7);
— posibilitatea unei ușoare prelucrări etc.

Toate aceste calități au determinat, în ultimele decenii, o intensificare a utilizării sale, noile rășini sintetice apărute permițînd elaborarea unor variate sortimente din acest produs. (La Institutul de cercetări Gotwaldow — Praga, s-au obținut peste 20 de calități de faolit [5].)

Din punctul de vedere al compoziției, materialul este format din următoarele elemente: rășină (fenolică, furanică etc.), azbest (antofilit, crisolit), grafit sau nisip. Variind toate aceste elemente cantitativ sau calitativ, se pot obține produse avînd proprietăți caracteristice scopului urmărit (rezistență mecanică, conductibilitate termică etc.).

Procesul tehnologic de fabricare a faolitului (se menține această denumire) se desfășoară în linii mari astfel: într-un malaxor de tip Werner-Pfleiderer (de preferință) se introduce mai întîi rășina încălzită la 60—70°C și apoi, în reprize, umplutura (azbest, grafit etc.). Masa se amestecă un timp anumit, după care se scoate din malaxor și se supune unei prelucrări pe valțuri la cald, în scopul măririi uniformității masei și al îndepărtării unei părți din substanțele volatile. Masa obținută se taie, rezultînd foi cu suprafața încrețită. Calandrarea la rece, operație imediat următoare, are drept scop finisarea acestor foi sub raportul aspectului și al grosimii lor. Foile brute, plastice, rezultate, pot fi utilizate, după o prealabilă perioadă de maturizare, la căptușirea aparaturii.

Urmează polimerizarea la cald în scopul trecerii rășinii respective în faza insolubilă și infuzibilă. Diagrama de polimerizare are o durată de 30 ore, iar gama temperaturilor este cuprinsă între 60 și 130°C.

Operația calandrării se impune numai în cazul fabricării foilor.

Confecționarea pieselor și aparatelor din faolit

Fabricarea pieselor și aparatelor din faolit se bazează pe următoarele proprietăți ale acestui material:

— faolitul crud poate fi ușor tăiat cu cuțitul, iar la cald poate fi ușor modelat la presiuni relativ mici; se obține astfel un obiect monolit, care după întărire păstrează forma dată;

— faolitul întărit poate fi supus oricărei prelucrări mecanice (tăiere, strunjire, şlefuire etc.);

— piesele întărite din faolit pot fi încheiate cu ajutorul unui chit de faolit, obţinîndu-se după întărire o cusătură destul de rezistentă şi compactă.

Gama aparaturii fabricată din faolit este foarte variată, şi anume: rezervoare, vase de reacţie, turnuri de spălare, coloane de rectificare şi absorbţie, filtre-nuce, băi de decapare, cristalizoare, refrigerente cu reflux, piese pentru pompe şi ventilatoare, tuburi şi fitinguri, robinete etc. [1, 2].

Metodele de confecţionare a pieselor şi aparatelor din faolit depind de forma şi destinaţia acestora. Astfel, tuburile cu un diametru pînă la 100 mm se realizează cu ajutorul unei prese-melc, prin comprimarea masei de faolit încălzite la 50—60°C (preluată de la valţ). Tuburile de faolit cu un diametru de 150—200 mm şi mai mult, precum şi aparatele cilindrice se fabrică din foi crude, pe şabloane demontabile, metalice sau din lemn.

Aparatele de formă dreptunghiulară (băi, cristalizoare etc.) se fabrică din foi de faolit întărite. În acest scop, foile brute, calandrate la grosimea cerută, se croiesc la dimensiunile necesare şi se supun tratamentului termic pentru întărire.

Robinetele, ventilele etc. se fabrică — la confecţionarea în serie — după metoda de presare în forme demontabile. După presare, pentru polimerizare, forma se introduce în cuptor în care se efectuează întărirea materialului la 160—180°C timp de 3—6 ore (în funcţie de grosimea piesei).

Căptuşirea aparatelor de oţel şi fontă se execută cu foi de faolit croite astfel încît suprafaţa fiecărei bucăţi să nu depăşească 0,5 m². Foaia se preîncălzeşte şi se aplică un strat de lac (fenolic, furanic etc.), după care este presată pe suprafaţa metalică respectivă, de asemenea lăcuită şi în prealabil sablată. Urmează polimerizarea materialului şi lăcuirea lui ulterioară cu 1—3 straturi.

Aparatura din faolit este frecvent întrebuinţată în multe fabrici şi uzine chimice, experienţa de mulţi ani acumulată în folosirea ei dovedind, în special, valoarea faolitului ca material de construcţie rezistent faţă de diferite medii agresive. Desigur că această rezistenţă chimică este condiţionată în primul rînd de natura răşinii care intră în componenţa produsului, precum şi de calitatea umpluturii. Toate sorturile de faolit însă rezistă bine faţă de acizii neoxidanţi.

Mediile neindicate pentru folosirea faolitului sînt: acetonă, anilină, acid azotic, acid cromic în concentraţie mare, acid sulfuric de concentraţie peste 90%, benzen, fenol, sulfură de sodiu, sulfură de carbon etc.

Din datele experimentale menţionate în literatura de specialitate [1, 5, 6] privind construcţiile din faolit cu bune rezultate în exploatare, menţionăm: rezervoare de presiune (maximum 1,8 kg/cm²), cu lungimea maximă de 4 500 mm şi diametrul maxim de 1 560 mm, fabricate în U.R.S.S.; tancuri cilindrice standardizate în S.U.A., avînd un diametru de 300—3 000 mm; separatoare pentru acid clorhidric; turnuri verticale de 28 m³; coş înalt de 61 m, avînd un diametru de 1 500 mm, asamblat din 12 părţi cu ajutorul unor flanşe metalice; turnuri de răcire; vane de decapare sau galvanizare; întreaga instalaţie a unei fabrici pentru producerea oxidului de magneziu din apă de mare etc.

Lucrări efectuate la întreprinderea « Anticoroziv »

Lipsa unui material plastic rezistent la coroziune, la temperaturi mai mari de 100°C, a determinat iniţierea unor lucrări de realizare a faolitului în cadrul întreprinderii menţionate. Procesul tehnologic respectiv a fost adaptat materiilor prime disponibile, precum şi posibilităţilor tehnice existente în fabrică în perioada de lucru respectivă.

S-a utilizat răşina fenolică livrată de fabrica « 13 Septembrie », un azbest de tip crisotil importat din U.R.S.S., şi grafit-praf, deşeu provenit din prelucrarea electrozilor de grafit. În vederea eliminării substanţelor solubile, azbestul a fost tratat în prealabil cu acid clorhidric 10% timp de 24 ore şi spălat pînă la îndepărtarea completă a acidului.

S-au realizat două tipuri de faolit:

T i p I — faolit fără grafit, cu rezistenţă mecanică mai mare.

T i p II — faolit cu grafit, cu conductibilitate termică mai bună.

Amestecarea răşinii fenolice cu umplutura s-a executat în malaxorul Werner-Pfleiderer, după care masa a fost trecută pe valţ şi prelucrată la 70—90°C. Calandrarea foilor s-a făcut, de asemenea, pe valţ, însă la rece. S-au obţinut foi avînd o grosime de 8—10 mm şi o suprafaţă de 0,25—0,40 m². Aceste foi au fost utilizate pentru protecţia anticorosivă a unor utilaje; în prealabil au fost determinate unele caracteristici fizico-mecanice ale produsului realizat. Aceste caracteristici sînt redate în tabela 1, în comparaţie cu produsele similare străine [7].

Tabela 1

PROPRIETĂŢILE FIZICO-MECANICE ALE UNOR SORTURI DE FAOLIT

Proprietăţile fizico-mecanice / U/M	Sortul de faolit				
	Faolit U.R.S.S.	Faolit R.S.C. cu grafit	Haweg 43 cu grafit S.U.A., R.F.G.	Keebush Anglia	Faolit „Anti-coroziv" cu grafit
Greutatea specifică	1,54—1,70	1,4—1,6	1,6	1,6	1,5—1,6
Rezistenţa la tracţiune, kg/cm²	150—350	265	175	175	210—320
Rezistenţa la compresiune, kg/cm²	500—900	1 140	560	740	900—1 100
Rezistenţa la încovoiere, kg/cm²	300—600	700	320	390	460—540
Conductibilitatea termică, kcal/mh°C	0,3—0,4	0,7	0,915	0,31	0,9
Stabilitatea termică, °C	110—140	150	150	130	140
Absorbţia apă,%	—	—	—	—	< 1

Determinarea rezistenţei chimice a produsului

Determinarea rezistenţei la coroziune a faolitului a fost studiată în mod deosebit de unii cercetători [8, 9]. S-a adoptat metoda prezentată de D o l e z a l şi M o j z i s deoarece oferă şi posibilitatea unei comparaţii a produsului realizat cu faolitul străin, din punctul de vedere al rezistenţei chimice.

La încercările de coroziune s-au folosit probe de faolit tip II (cu grafit) avînd dimensiunile 8×30×80 mm. Probele au fost introduse în sticle închise cu dop şlefuit, în care se găsea mediul agresiv la temperatura ambiantă. S-au experimentat două probe pentru fiecare mediu. Durata încercării a fost de 90 zile. După terminarea încercării, probele au fost clătite cu apă distilată, şterse cu hîrtie de filtru, stabilindu-se apoi variaţiile de greutate, de dimensiune, precum şi aspectul probelor. S-au stabilit şi apreciat, de asemenea, variaţiile intervenite în aspectul mediului.

Modul de interpretare. Interpretarea rezultatelor încercărilor are două aspecte principale:

1. Aprecierea schimbărilor intervenite în aspectul mediului (modificarea culorii, apariţia unor sedimente).

2. Aprecierea modificărilor suferite de material (aspect, variaţie în greutate, variaţie în volum).

Tabela 2

APRECIEREA REZISTENŢEI LA COROZIUNE A FAOLITULUI

Valoarea coeficientului K	Rezistenţa la coroziune	Observaţii
91—100	0	Material complet rezistent. Durata minimă de utilizare 10 ani.
81—91	1	Material utilizabil în mod curent. Durata minimă de utilizare 6 ani.
75—81	2	Material utilizabil în majoritatea cazurilor. Durata minimă de utilizare 2—3 ani.
sub 75	3	Material inutilizabil.

Fiecare variaţie este concretizată printr-un punctaj (mergînd de la 1 la 10), care creşte în raport direct cu intensitatea acestei variaţii. Rezultatul final este dat de un coeficient K, rezultat din scăderea din factorul 100 a sumei punctajelor caracterizînd fiecare variaţie.

Stabilirea rezistenţei la coroziune şi determinarea măsurii în care faolitul este utilizabil în mediul experimentat s-au făcut conform tabelei 2.

Aprecierea duratei de utilizare s-a făcut în raport cu datele practice oferite de urmărirea modului de comportare în exploatare a utilajului de faolit. În acest sens, se dau în tabela 3 rezultatele obţinute în încercările de determinare a rezistenţei chimice a faolitului elaborat.

Faolitări experimentale. În vederea stabilirii condiţiilor de aplicare a materialului elaborat, precum şi a verificării sale în exploatare, s-au efectuat pentru diverşi beneficiari unele piese şi utilaje. Astfel, pentru uzinele « Icechim » s-au faolitat două serpentine de încălzire, un agitator cu palete şi capacul unei autoclave cu diametrul de 1 500 mm. Serpentinele au fost confecţionate din oţel OL protejat cu faolit tip II (cu grafit), iar capacul a fost acoperit cu faolit tip I. Pentru agitator s-a utilizat acelaşi material, intercalîndu-se însă şi două straturi de pînză de sticlă, ca armătură.

Piesele menţionate au fost experimentate un an într-un mediu de acid clorhidric şi clorură ferică, la o temperatură de 110—120°C. După acest interval s-a putut trage concluzia că materialul rezistă bine la solicitarea chimică respectivă.

Serpentina de plumb utilizată anterior se coroda foarte repede şi trebuia des înlocuită. Din punctul de vedere al conductibilităţii termice a fost însă necesară mărirea suprafeţei de încălzire a serpentinei faolitate pentru realizarea aceleiaşi temperaturi într-un timp relativ apropiat, în comparaţie cu serpentina de plumb.

Pentru întreprinderea « Reactivul » s-a faolitat iniţial o autoclavă de 60 l, care a fost utilizată timp de două săptămîni, interval în care s-a executat prepararea acidului oxalic, a rodanurii de zinc şi a clorurii de zinc, la temperaturi pînă la 120°C. Puritatea reactivilor rezultaţi a fost corespunzătoare, confirmînd astfel rezistenţa la coroziune a materialului. A intervenit însă fisurarea stratului de faolit, vasul nemaifiind apoi utilizat.

Pentru aceeaşi fabrică s-au mai faolitat două autoclave de capacitate mai mare (200—300 l), care sînt în curs de experimentare.

Pentru uzinele « Solex » s-a protejat o serpentină de dimensiuni mai mari în vederea încălzirii unui mediu puternic acid; şi această piesă este în curs de experimentare.

Din masa prelucrată la valţ (faolit tip I) s-au presat zece corpuri de ventil de 1''. Ventilele respective au fost trimise spre verificare la uzinele chimice « Nicolae Teclu » şi la Uzina petrochimică nr. 2 etc. La uzinele « Nicolae Teclu », ventilele au fost utilizate ca mecanisme de închidere la dozarea acidului sulfuric de 50%, în cadrul instalaţiei de obţinere a acetoncianhidrinei; şi aceste ventile lucrează de aproximativ şapte luni, perioadă în care s-au comportat foarte bine atît din punctul de vedere al manipulării şi dozării cît şi din punctul de vedere al rezistenţei chimice şi mecanice.

Tabela 3

APRECIEREA REZULTATELOR ÎNCERCĂRII DE REZISTENŢĂ LA COROZIUNE A FAOLITULUI

Mediul de reacţie	Concentraţia, %	Temperatura, °C	Coeficientul K		Rezistenţa la coroziune	
			Material R.S.C.	Material « Anticoroziv »	Material R.S.C.	Material « Anticoroziv »
Acid sulfuric	20	20	98	96	0	0
Acid sulfuric	80	20	100	92	0	0
Acid clorhidric	20	20	96	96	0	0
Acid clorhidric	30	20	94	96	0	0
Acid azotic	10	20	96	90	0	1
Amoniac	15	20	92	90	0	1
Hidroxid de sodiu	10	20	—	60	—	3

S-au făcut, de asemenea, încercări de faolitare a unui ventil metalic, realizîndu-se un ventil cu cep acoperit în interior cu un strat de faolit de 3—4 mm. S-au putut astfel aprecia calităţile corespunzătoare ale materialului din punctul de vedere al posibilităţii de prelucrare.

Concluzii

Lucrările descrise constituie un modest început al fabricării şi aplicării faolitului în ţara noastră. În prezent, aceste lucrări se extind în vederea perfecţionării procesului tehnologic de fabricare şi aplicare a materialului.

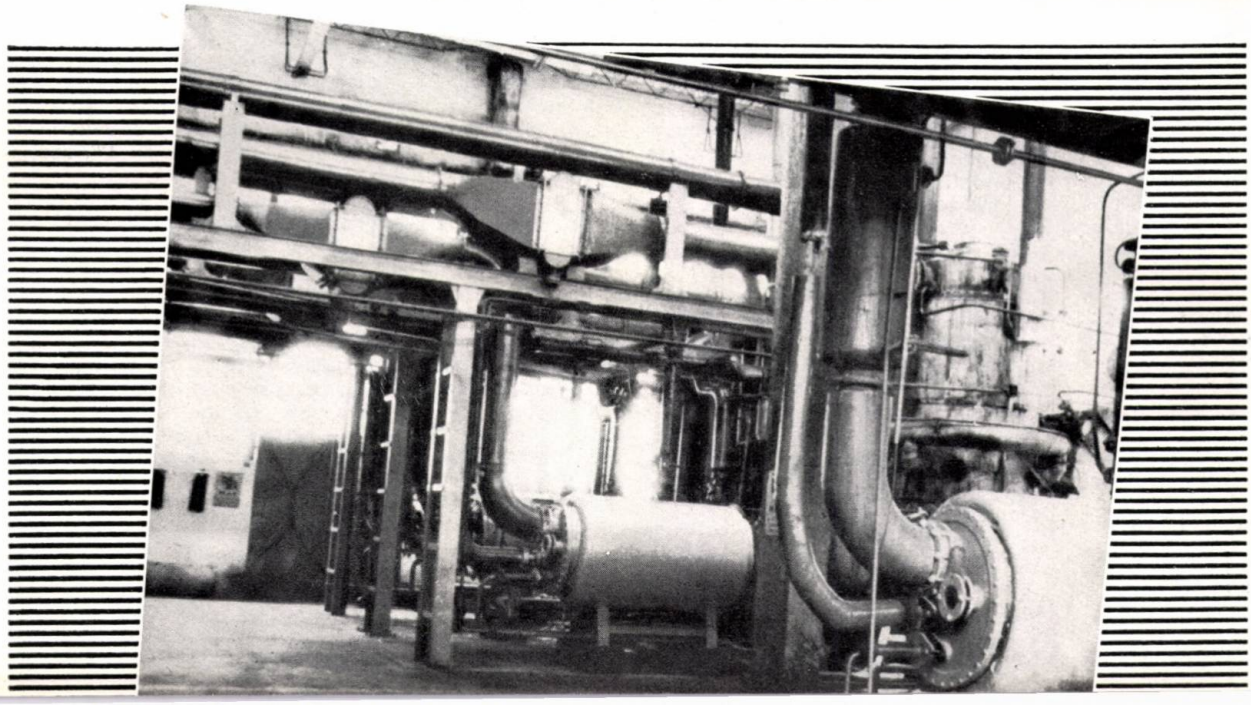
Concomitent se cercetează, de asemenea, elaborarea unui faolit pe bază de răşini furanice. Datele furnizate de comportarea în exploatare a utilajului experimentat vor permite continua ameliorare a produsului, de un real folos în acţiunea de combatere a coroziunii.

Întreprinderea « Anticoroziv »

BIBLIOGRAFIE

1. Egorov, I. A. Faolitul şi folosirea lui în industria chimică. Moscova 1956.
2. Poliakov, K. A. Materiale nemetalice rezistente la agenţi chimici. Editura tehnică, Bucureşti, 1955.
3. Haba, L. Faolitul. În: Chemicky Prumysl nr. 3, martie 1953, p. 107—109.
4. Ludwig, F. Faolitul. În: Strojirenstvi, 3, nr. 5, mai 1953, p. 377—379.
5. Mader, R. Rezultatele folosirii faolitului în R.S.C. În: Chemicky Prumysl nr. 6, iulie 1956, p. 4—8.
6. Seymour, R. B. şi Steiner, R. Plastics for corrosion-resistent applications. New York, 1955.
7. * * * Kautschuk und Gummi nr. 11, noiembrie 1957, p. 282.
8. Adams, W. A. şi Lebach, H. O nouă încercare de coroziune pentru materiale plastice. În: Chemical Eng. 56, nr. 7, iulie 1949, p. 98—101.
9. Dolezal, B. şi Mojzis, K. Determinarea rezistenţei la coroziune a faolitului. În: Chemicky Prumysl nr. 6, iunie 1956, p. 244.

Un aspect de la fabrica „Solventul" — Timişoara.



LABORATOR

METODE NOI PENTRU DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A CUPRULUI

Th. I. Pirtea

Se ştie că ionii unor metale bivalente (Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Pd etc.), aflaţi într-o soluţie în prezenţa sulfocianurii de amoniu, formează cu unele baze organice — cum sînt piridina [1], antipirina şi piramidonul [2, 3], piperazina etc. — combinaţii complexe greu solubile şi, uneori, frumos cristalizate. Aceste constatări au condus la instituirea unor metode analitice atît pentru identificarea cît şi pentru determinarea gravimetrică, volumetrică, potenţiometrică sau colorimetrică a unor elemente.

În ultimul timp au mai fost instituite unele metode pentru determinarea gravimetrică a zincului [4], a nichelului [5], a cobaltului [6], a manganului şi cadmiului [7], cît şi pentru determinarea microgravimetrică a cobaltului [8], a zincului, manganului şi cuprului [9], folosind ca reactiv precipitant *o*-fenantrolina $C_{12}H_8N_2$ în prezenţa sulfocianurii de amoniu.

În lucrarea de faţă se arată că — în condiţii similare — atît *o*-fenantrolina cît şi o altă bază organică — α,α′-dipiridilul — formează cu ionii Cu^{2+}, în condiţiile arătate în metoda de lucru, combinaţiile complexe $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ şi respectiv $[Cu(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$, greu solubile, unitare, stabile, nehigroscopice, care pot fi utilizate pentru determinarea gravimetrică a cuprului.

Metodele instituite în acest scop, folosind *o*-fenantrolina şi α,α′-dipiridilul ca reactivi precipitanţi, sînt asemănătoare cu cele stabilite anterior pentru determinarea celorlalte elemente menţionate.

Precipitarea se efectuează în soluţie slab acidă, *p*H ~ 3—5 la temperatura de 80—90°C. Se adaugă întîi un exces de reactiv, *o*-fenantrolină sau α,α′-dipiridil, soluţie 1%, aproximativ de două ori mai mult decît este necesar stoechiometric, şi apoi un exces de sulfocianură de amoniu sau de potasiu, aşa încît aceasta să ajungă la o concentraţie de aproximativ 1% faţă de volumul total al soluţiei.

Cînd se utilizează *o*-fenantrolina ca reactiv precipitant, se obţine un precipitat cristalin galben-verzui. După filtrare, spălare cu alcool şi eter absolut şi uscare în exsicatorul de vid, substanţa obţinută corespunde la formula $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$.

În cazul cînd se întrebuinţează α,α′-dipiridilul, ca reactiv precipitant, precipitatul obţinut este, de asemenea, cristalin, dar de culoare verde închis. Substanţa uscată corespunde formulei $[Cu(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$, adică fixează numai o singură moleculă de α,α′-dipiridil.

Dacă soluţia de analizat este puternic acidă, atunci se evaporă la uscare şi apoi se ia cu apă, iar dacă este mai puţin acidă (cu acizi minerali), atunci se neutralizează parţial cu o soluţie diluată de NaOH, pînă ce soluţia ajunge la *p*H ~ 3—4. Dacă soluţia este alcalină, se aduce la *p*H ~ 3—4 cu o soluţie de acid clorhidric sau acid azotic diluat.

Deoarece atît *o*-fenantrolina cît şi α,α′-dipiridilul sînt insolubile în apă, se întrebuinţează clorhidraţii respectivi, care sînt solubili. Aceştia se obţin uşor, în soluţie, tratînd două grame de *o*-fenantrolină sau un gram α,α′-dipiridil cu 100 ml apă distilată şi apoi, puţin cîte puţin şi agitînd mereu, cu o soluţie de acid clorhidric diluat (1—2%), pînă ce *o*-fenantrolina, respectiv α,α′-dipiridilul, se dizolvă aproape complet, datorită formării clorhidraţilor respectivi, solubili. (Nu se adaugă mai mult acid clorhidric, pentru ca soluţia să nu devină prea acidă.) Se obţine astfel o soluţie de clorhidrat de *o*-fenantrolină 2%, respectiv de clorhidrat de α,α′-dipiridil 1% aproximativ, care poate fi utilizată ca reactiv precipitant.

1. Determinarea gravimetrică a cuprului cu ajutorul *o*-fenantrolinei

Modul de lucru. Într-un pahar Berzelius de 50—100 ml se ia un volum exact măsurat din soluţia slab acidă (*p*H ~ 3—5), care conţine ionii Cu^{2+}, şi se diluează pînă la 25—50 ml. Se adaugă întîi un exces de reactiv — soluţie de *o*-fenantrolină 2% — aproximativ de două ori mai mult decît este necesar stoechiometric, se încălzeşte pînă aproape de fierbere (80—95°C) şi apoi se adaugă 0,4—1,2 g KSCN sau NH_4SCN, aşa încît concentraţia totală de sulfocianură a soluţiei să fie neapărat de aproximativ 1%.

Se încălzeşte mai departe, într-o baie de apă încălzită sau pe o sită, cu o flacără mică, timp de încă 15 min, numai pînă

aproape de fierbere, agitîndu-se din cînd în cînd cu o vergea de sticlă. Precipitatul galben-verzui devine cristalin şi se depune repede pe fundul paharului. Se răceşte apoi timp de 15 min, într-un curent de apă, şi apoi se filtrează printr-un creuzet de porţelan A_3. Precipitatul se trece în creuzet, folosind ca soluţie de spălare o soluţie care conţine două grame NH_4SCN şi 5 ml soluţie de *o*-fenantrolină 2% la 250 ml apă distilată, la temperatura obişnuită. La sfîrşit, precipitatul se scurge bine, la trompa de apă, şi apoi se spală de 4—5 ori cu cîte 1 ml din-

Tabela 1

SOLUŢIA CONŢINE 0,003181 g Cu/ml

Nr. analizei	Soluţie $Cu(NO_3)_2$, ml	Cu conţinut, g	$[Cu(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ cîntărit, g	Cu găsit, g	Diferenţa, mg
1	2	$0{,}0063_6$	0,0539	$0{,}0063_4$	−0,02
2	2	—	0,0540	$0{,}0063_6$	—
3	5	0,0159	0,1346	$0{,}0158_4$	−0,06
4	5	—	0,1352	$0{,}0159_1$	+0,01
5	5	—	0,1350	$0{,}0158_9$	−0,01
*6	5	—	0,1347	$0{,}0158_5$	−0,05
*7	5	—	0,1360	0,0160	+0,1
*8	10	$0{,}0318_1$	0,2703	$0{,}0318_1$	—
*9	10	—	0,2697	$0{,}0317_4$	−0,06
*10	15	$0{,}0477_1$	0,4058	$0{,}0477_6$	+0,05

* Soluţia conţine şi mici cantităţi de săruri de Na, K, NH_4, Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cr, Be, Sc.

tr-un amestec care conţine o parte alcool absolut şi patru părţi eter absolut, turnat de-a lungul pereţilor creuzetului, pentru a îndepărta astfel atît apa cît şi excesul de reactiv şi de sulfocianură de amoniu, ambele solubile în alcool şi eter. Apoi se spală de 2—3 ori cu cîte 1 ml eter absolut, se usucă timp de 5—10 min în exsicatorul de vid şi apoi se cîntăreşte; $F = 0{,}1177$.

O b s e r v a ţ i e. Metoda descrisă poate fi utilizată fără nici o modificare şi în cazul cînd ionii Cu^{2+} se găsesc în prezenţă de cantităţi mici de săruri ale elementelor Na, K, NH^+, Ca,

Tabela 2

SOLUŢIA CONŢINE 0,00553 g Cu/ml

Nr. analizei	Soluţia $Cu(NO_3)_2$, ml	Cu conţinut g	$[Cu(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$ cîntărit, g	Cu găsit, g	Diferenţa, mg
1	2	$0{,}0110_8$	0,0585	$0{,}0110_7$	+0,01
2	2	—	0,0588	$0{,}0111_2$	+0,06
3	4	$0{,}0221_2$	0,1173	$0{,}0221_9$	+0,07
4	5	$0{,}0276_5$	0,1461	$0{,}0276_4$	−0,01
5	10	0,0553	0,2916	$0{,}0551_7$	−0,13
*6	5	$0{,}0276_6$	0,1465	$0{,}0277_2$	+0,07
*7	5	—	0,1468	$0{,}0277_7$	+0,12
*8	5	—	0,1460	$0{,}0276_2$	−0,03
*9	10	0,0553	0,2927	$0{,}0553_6$	+0,08
*10	15	$0{,}0829_5$	0,4388	$0{,}0830_2$	+0,07

*Soluţia conţine şi cantităţi mici (aproximativ cîte 0,01—0,2 g) de săruri de Na, K, NH_4, Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cr, Be, Sc.

Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr, avînd însă grijă ca soluţia să aibă *p*H-ul ~ 3—4 (metiloranj sau indicator Universal Merck); altfel ar putea precipita hidroxizii unora dintre elementele menţionate.

Majoritatea celorlalte elemente împiedică dozarea cuprului, deoarece formează, de asemenea, precipitate greu solubile.

Cînd în soluţia de analizat se găsesc şi elemente alcalino-pămîntoase, ionii SO_4^{2-}, PO_4^{3+} împiedică dozarea, deoarece aceştia formează sulfaţi sau fosfaţi greu solubili.

În tabela 1 sînt arătate rezultatele obţinute.

2. Determinarea gravimetrică a cuprului cu ajutorul α, α′-dipiridilului

Modul de lucru. Acesta este similar cu acela utilizat pentru determinarea cuprului cu ajutorul *o*-fenantrolinei. Menţionăm însă că în acest caz este suficient ca soluţia cu precipitat să se încălzească numai 2—3 min, după adăugarea sulfocianurii de amoniu, iar filtrarea se poate face chiar numai după 5 min, timp în care soluţia se răceşte într-un curent de apă, pînă la temperatura obişnuită. Spălarea şi uscarea precipitatului se fac în mod similar cazului utilizării *o*-fenantrolinei; $F = 0{,}1892$.

Cînd soluţia de analizat conţine numai ionii de Cu^{2+}, precipitarea se poate face chiar la temperatura obişnuită. Precipitatul galben-verzui format după adăugarea sulfocianurii de amoniu devine repede unitar şi de culoare verde închis. După 5 min se poate filtra şi lucra mai departe, aşa cum s-a arătat.

Deoarece precipitatul obţinut astfel este amorf, floconos, determinarea cuprului în prezenţa elementelor menţionate nu conduce la rezultate suficient de bune, din cauza adsorbţiei. În schimb, dacă precipitarea se face la cald, precipitatul este cristalin, iar adsorbţia este practic complet înlăturată.

În tabela 2 sînt arătate rezultatele obţinute atît cînd cuprul se găseşte singur în soluţia de analizat cît şi atunci cînd se găseşte în prezenţa elementelor menţionate.

Concluzii

1. S-au instituit două metode noi pentru determinarea gravimetrică a cuprului sub forma combinaţiilor complexe $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ şi $[Cu(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$, folosind ca reactivi precipitanţi *o*-fenantrolina, respectiv α,α′-dipiridilul, în prezenţa sulfocianurii de amoniu.

Precipitatele formate se filtrează în creuzete de porţelan A_3, se spală cu alcool şi eter absolut şi se usucă în exsicatorul de vid, timp de 5 min.

2. Metodele sînt simple, uşor de executat şi necesită puţin timp de lucru (50—60 min).

3. Metodele sînt precise, deoarece combinaţiile complexe respective sînt foarte greu solubile, iar factorii de transformare sînt mici: $F = 0{,}1177$ în cazul utilizării *o*-fenantrolinei şi $F = 0{,}1892$ în cazul utilizării α,α′-dipiridilului.

4. Ambele metode pot fi utilizate, fără nici o modificare, pentru determinarea gravimetrică a cuprului şi atunci cînd acesta se găseşte în prezenţa ionilor elementelor: Na, K, NH_4^+ Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cr, Be, Sc.

BIBLIOGRAFIE

1. S p ă c u, G. şi D i c k, J. În: Z. anal. Chem., **71**, 1927, p. 185.
2. S o u c h a y, P. În: Bull. Soc. Chim., **7**, 1940, p. 797.
3. D i c k, J. şi R i s t i c i, J. În: Bul. Acad. R.P.R., Studii şi cercetări. Baza Timişoara, Seria Şt. chimice, **4**, nr. 3—4, martie-aprilie 1957, p. 87.
4. P i r t e a, Th. I. În: Rev. Chim., **12**, nr. 2, februarie 1961, p. 91.
5. P i r t e a, Th. I. În: Rev. Chim., **12**, nr. 4, aprilie 1961, p. 223.
6. P i r t e a, Th. I. şi D u m i t r u, M. În: Analele Univ. «Bucureşti», 10, 1961, p. 211.
7. P i r t e a, Th. I. În: Z. anal. Chem., **187**, 1961, p. 151.
8. P i r t e a, Th. I. şi D u m i t r u, M. În: Mikrochimica Acta, nr. **4**, aprilie 1961, p. 647.
9. P i r t e a, Th. I. În: Mikrochimica Acta, 1962, p. 256.

Prepararea azotului în stare pură

Gh. Văsaru

În instalațiile de separare a izotopilor azotului prin termodifuzie este necesar să se folosească ca materie primă azotul în stare pură. Deoarece azotul de butelie conține gaze inerte, care au un efect perturbator asupra separării, precum și un conținut în O_2 pînă la 2%, nu poate fi utilizat în acest scop.

Pentru obținerea azotului în stare pură — fără gaze inerte — s-a utilizat următoarea reacție pentru prepararea azotului [1, 2]:

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow NaCl + 2H_2O + N_2.$$

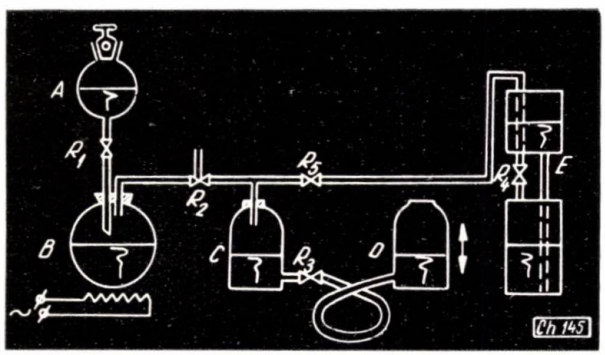
În continuare este descrisă instalația de preparare și purificare a azotului.

Instalația de preparare a azotului

Schema acestei instalații este reprezentată în figura 1. Balonul *B* — cu o capacitate de 4 l — se umple pînă la o treime din volumul său cu o soluție saturată de NH_4Cl, iar pîlnia de picurare *A* — cu capacitatea de 1 l — cu o soluție saturată de $NaNO_2$. Soluția saturată din balonul *B* se încălzește cu ajutorul unui reșou electric, pînă la 60—70°C, apoi, prin deschiderea robinetului R_1, se picură soluție concentrată de $NaNO_2$. Are loc o degajare abundentă de azot. Pentru ca degajarea azotului să nu se facă violent — ceea ce ar produce sărirea dopului balonului *B* sau chiar o explozie — este necesar ca frecvența picăturilor să fie mică și continuă sau mare și intermitentă.

În timpul degajării azotului, robinetul R_2 este deschis spre atmosferă timp de 15—20 min — la început — pînă cînd se evacuează tot aerul din interiorul balonului *B*. După aceea se comută spre flaconul *C* al unui dispozitiv de tip Campredon, robinetul R_5 fiind închis. Prin deschiderea robinetului R_3 și deplasarea pe verticală a flaconului *D*, azotul rezultat în urma reacției se colectează în flaconul *C*. După umplerea acestuia

Fig. 1. Instalația de preparare a azotului.



se comută robinetul R_2 în așa mod încît închide calea dintre flaconul *B* și *C* și se închide și robinetul R_1 pentru a opri degajarea de azot. Prin deschiderea robinetelor R_4 și R_5 și ridicarea flaconului *D* se introduce azotul în gazometrul *E*. După aceasta, operația se repetă. Flacoanele *C* și *D* au o capacitate de 3, respectiv 5 l.

Materia primă utilizată la prepararea azotului a fost NH_4Cl, purificată de la întreprinderea « Reactivul »-București, și $NaNO_2$, reactiv de analiză de la uzinele ICECHIM.

Volumul gazometrului umplut cu azot preparat pe această cale a fost de 120 l.

Instalația de purificare a azotului

Deoarece azotul obținut mai conține oxigen și o oarecare cantitate de oxizi, datorită contactului cu apa din gazometru, pentru a se putea utiliza trebuie să fie supus unei purificări și uscări suplimentare. În acest scop a fost utilizată instalația prezentată în figura 2.

Azotul din gazometrul *L* este pompat de o mică pompă cu membrană *P*, prin debitmetrul *M*, în instalația de purificare propriu-zisă și colectat prin intermediul unui dispozitiv special în rezervorul vidat *K*. Între compresorul *P* și robinetul R_2 este intercalat un vas-tampon care asigură amortizarea pulsațiilor de debit; vasul nu este reprezentat în figura 2.

Succesiunea vaselor absorbante pentru purificarea azotului este următoarea: uscare — reținerea parțială a oxigenului — reținerea de NO și NO_2 — uscare — reținerea urmelor de oxigen într-un cuptor cu umplutură de cupru pe suport de Kieselgur — uscare.

Cu rezultate bune au fost utilizate următoarele substanțe și soluții absorbante:

Pentru uscarea în vasul absorbant *A* s-a introdus NaOH p.a. solid sub formă de pastile mici.

Pentru reținerea parțială a oxigenului: s-a preparat o soluție alcalină de pirogalol, dizolvînd separat 50 g pirogalol și 50 g KOH în cîte 100 ml apă și amestecînd soluțiile rezultate. Pentru evitarea unei eventuale degajări de CO, înainte de utilizare soluția se lasă timp de trei zile la temperatura ordinară sau o oră într-o baie de apă [3]. După aceasta se introduce în vasul spălător *B*.

Pentru reținerea de NO și NO_2: se prepară o soluție absorbantă, care conține 15 părți (în greutate) de $FeSO_4$, 15 părți H_2SO_4 de 64% și 70 părți H_2O. Soluția astfel obținută se introduce în vasul *C*.

În continuare se face o uscare a azotului pentru a se reține apa datorită barbotării acestuia prin vasele *B* și *C*. În acest scop, în vasul *D* se introduce $CaCl_2$, iar în vasul *E* var sodat, bine degazate în prealabil.

Eliminarea urmelor de oxigen se face trecînd azotul prin cuptorul *F*. Acesta este construit dintr-un tub de sticlă cu

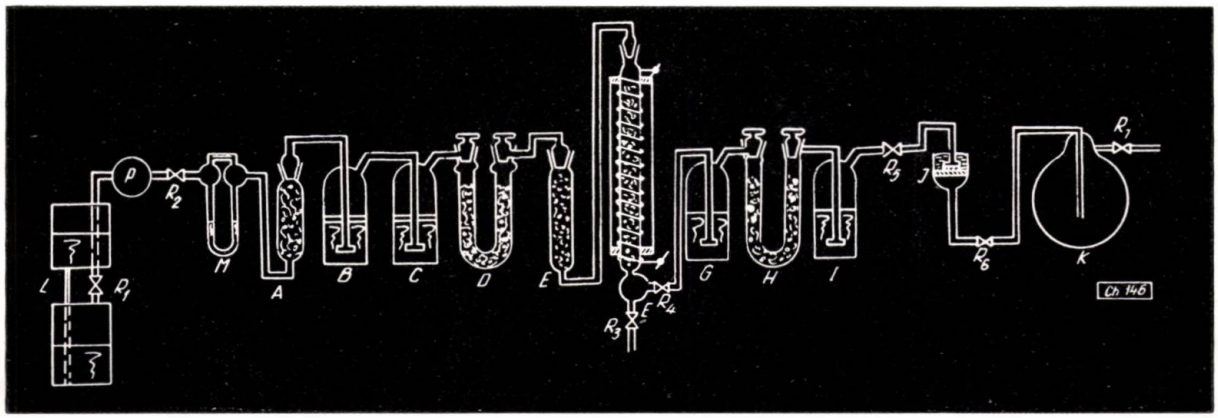


Fig. 2. Instalația de purificare a azotului.

diametrul de 40 mm și cu o lungime efectivă de 60 cm. Încălzirea lui se face cu o spirală din sîrmă de crom-nichel cu diametrul de 0,6 mm, distanța dintre spire fiind în medie de 5 mm. Pentru ca spirele de sîrmă să nu alunece pe tubul de sticlă, longitudinal sînt fixate patru fire de azbest situate la 90° unul de altul, pe care s-a făcut înfășurarea. Ca umplutură s-a utilizat cuprul pe suport de Kieselgur, preparat după indicațiile date de F. R. Meyer și G. Ronge [4]. Cuptorul este prevăzut cu o manta de sticlă termoizolatoare.

Temperatura cuptorului necesară atît pentru oxidarea cuprului cît și pentru regenerarea lui este de aproximativ 176°C. Regenerarea cuprului se face în curent de hidrogen; apa rezultată se scurge în balonul de la partea inferioară a cuptorului și se elimină prin robinetul R_3.

Un indiciu al duratei de funcționare normală a cuptorului îl prezintă deplasarea limitelor dintre zona de culoarea cetei a CuO, zona galbenă a Cu_2O și zona violetă a cuprului metalic.

Cu o umplutură se pot purifica aproximativ 350 l azot cu un conținut de 1% oxigen.

Cînd sînt necesare cantități mari de azot purificat se lucrează cu două cuptoare, în așa fel încît, în timp ce un cuptor funcționează ca purificator, celălalt să-și regenereze cuprul.

După ieșirea din cuptor, azotul se usucă trecînd prin vasele de uscare *G*, *H* și *I*, în care se găsesc, respectiv, soluția de 50% KOH, $CaCl_2$ și H_2SO_4 p.a. ($d = 1{,}84$). De aici, azotul purificat trece prin robinetul R_5 și dispozitivul special *J* în rezervorul *K* (în cazul nostru de 15 l).

Vasele spălătoare *B*, *C*, *G* și *I* au fost prevăzute cu pipe barbotoare cu frită, care dispersează gazul sub formă de bule foarte mici, mărind astfel contactul cu lichidul absorbant.

Necesitatea introducerii azotului pur într-un balon vidat, care servește ca rezervor de gaz, a determinat utilizarea în acest scop a unui dispozitiv special *J* [5]. El a fost construit dintr-o pîlnie cu placă filtrantă G-4 și un tub de sticlă racordat la instalația de purificare, prevăzut la capăt cu o placă poroasă din sticlă. Pîlnia se umple cu mercur pînă la 2/3 din volumul ei și se face vid în rezervorul *K* și în spațiul pînă la placa filtrantă a pîlniei G-4. Porii pîlniei sînt aleși în așa mod încît în timpul operației de vidare mercurul să nu poată pătrunde prin ei.

Tubul racordat la ieșirea instalației de purificare și prevăzut cu placa poroasă se cufundă încet în mercurul din pîlnia G-4. Prin apropierea plăcii poroase a tubului de sticlă de placa filtrantă G-4 a pîlniei, se înlătură stratul de mercur și gazul difuzează în rezervorul *K*.

Debitul de lucru la umplerea rezervorului *K* cu acest dispozitiv a fost de aproximativ 2,5 l/h.

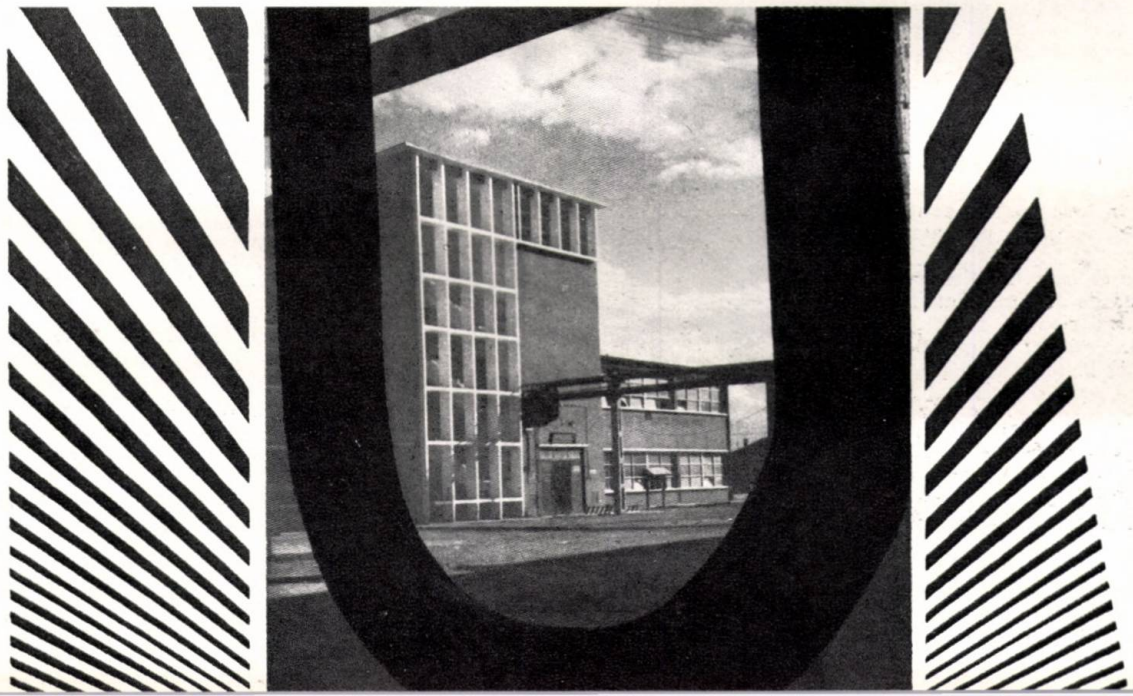
Analiza prin cromatografie și metode electrochimice a azotului extras de la ieșirea din instalația de purificare a indicat un conținut mai mic de 0,01% NO, respectiv NO_2, și practic lipsa oxigenului.

Institutul de fizică atomică — secția din Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. Geller, B. A. În: Jurn. Fis. Him. **34**, nr. 8, august 1956, p. 1871.
2. Cimutov, K. V. Tehnica cercetărilor fizico-chimice. Editura tehnică, București, 1957.
3. Guerin, H. Traité de manipulation et d'analyse des gaz. Editeurs Masson et C-ie, Paris, 1952.
4. * * * Rukovodstvo po preparativnoi neorganiceskoi himii. Pod. red. G. Brauera, Moscova, 1956.
5. Cimutov, K. V. Op. cit. p. 189.

Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești — vedere parțială.



D. Ceauşescu : **Determinarea rapidă volumetrică a ionului sulfat în sulfatul de aluminiu**

Datorită dificultăţilor în execuţie, în mod uzual în analiza tehnică a sulfatului de aluminiu nu se prevede determinarea ionului sulfat [1,2]. În acest scop se propune o metodă volumetrică simplă şi rapidă, şi anume titrarea directă a ionului sulfat cu o sare de bariu în prezenţa alizarinsulfonatului de sodiu ca indicator de adsorbţie, după mascarea aluminiului şi fierului cu fluorură de sodiu şi trietanolamină. Titrarea se efectuează în mediu alcoolic-apos, acidulînd puternic cu acid acetic, care favorizează eliminarea influenţei fierului la concentraţii mari. Ca reducător se foloseşte clorhidrat de hidroxilamină. Pentru mărirea sensibilităţii şi accentuarea virajului se adaugă ca suport de adsorbţie sulfat de bariu. La baza prezentei note este o lucrare anterioară a autorului [3].

Rezultatele încercărilor efectuate sînt redate în tabela 1. Verificarea s-a făcut prin metoda adaosului (rîndul *5* şi *10* din tabela 1). Conform STAS nr. 342/1959, conţinutul maxim de fier admis este de 0,05%. Metoda propusă permite efectuarea determinării în prezenţa a pînă la 1% fier.

Modul de lucru. Se dizolvă circa 0,1 g substanţă de analizat, cîntărită exact, în 100 ml apă distilată. La 10 ml (eventual filtrată) se adaugă 0,4 ml soluţie de clorhidrat de hidroxilamină 5% şi se agită 20—30 s, apoi se adaugă 0,8 ml soluţie de fluorură de sodiu 2,5% şi 0,5 ml soluţie de trietanolamină 20%. Se agită 40—60 s. Se adaugă 0,6 ml acid acetic glacial, 0,2 ml soluţie de alizarinsulfonat de sodiu 0,1%, 8 ml alcool etilic şi 0,8—1 ml suspensie de sulfat de bariu. Se titrează cu o soluţie de clorură de bariu 0,1 *n* pînă la virajul de la galben la roz. În prezenţa fierului în concentraţie mare (circa 1%), virajul se produce de la rozaceu extrem de slab la roz net; datorită unei anumite influenţe restante a fierului, trecerea este însă bine vizibilă.

Din rezultatul titrării se scade corecţia de indicator care se stabileşte în condiţiile determinării pe 10 ml apă distilată în prezenţa tuturor reactivilor. Stabilirea factorului soluţiei de clorură de bariu se face în continuare, în aceeaşi probă, pe 2 ml soluţie de acid sulfuric 0,1000 *n*.

Tabela 1

Luat			Titrat cu $BaCl_2$ 0,1 *n*, ml	Găsit	
$(Al_2SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, mg	H_2SO_4, mg	$FeCl_3$, mg		SO_4^{2-}, mg	calculat în $Al(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$, mg
0	0	0	0,06	—	—
—	4,8	—	1,13:1,13	4,8	—
—	9,6	—	2,20	9,6	—
10,03	—	—	1,07:1,06	4,53:4,49	10,47:10,37
10,03	4,8	—	2,13:2,16	4,53:4,62	10,47:10,69
20,05	—	—	2,03	8,83	20,4
10,03	—	0,025	1,07	4,53	10,47
10,03	—	0,055	1,07	4,53	10,47
10,03	—	0,11	1,08	4,61	10,65
10,03	4,8	0,11	2,15	4,61	10,65
20,05	—	0,22*	2,00	8,77	20,30

* Acidulat cu 1 ml acid acetic glacial.

Reactivii întrebuinţaţi sînt:

— soluţie de clorhidrat de hidroxilamină 5%;

— soluţie de fluorură de sodiu 2,5%;

— soluţie de trietanolamină 20%;

— acid acetic glacial;

— soluţie de alizarinsulfonat de sodiu 0,1%;

— alcool etilic de 96%;

— suspensie de sulfat de bariu: se tratează o soluţie de acid sulfuric cu o soluţie de clorură de bariu într-o cantitate ceva mai mică decît cea echivalentă. Precipitatul format se spală prin decantare cu apa distilată pînă la începerea peptizării. După 24 de ore se îndepărtează soluţia slab tulbure de deasupra precipitatului. Fracţiunea albă care conţine puţină apă reprezintă suspensia de sulfat de bariu. Eficacitatea spălării se controlează prin adsorbţie la alizarinsulfonat de sodiu cu soluţie de clorură de bariu 0,1 *n*;

— soluţie de clorură de bariu 0,1 *n*; factorul se stabileşte cu ajutorul unei soluţii de acid sulfuric 0,1000 *n*;

— soluţie de acid sulfuric 0,1000 *n* cu factor cunoscut.

Al. Sauciuc şi *J. Sauciuc :* **Noi solvenţi pentru purificarea tetraciclinei**

În ultimul timp, pentru purificarea tetraciclinei s-au propus alcoolii şi cetonele alifatice în care produsul anhidru se dizolvă bine, iar prin adăugare de apă precipită hexahidratul tetraciclinei, de puritate ridicată.

În lucrarea de faţă se prezintă rezultatele încercărilor pentru extinderea gamei de solvenţi utilizabili la purificarea tetraciclinei prin procedeul menţionat.

În tabela 1 se prezintă concentraţia de tetraciclină realizată prin agitarea a 4 g tetraciclină brută anhidră cu 800 U.I./mg cu 25 ml solvent.

Tabela 1

Solvent	Concentraţia tetraciclinei, U.I./ml
Acetat de butil	30 000
Eter etilic	15 000
Dioxan	70 000
Cloroform	100 000
Celosov	80 000
Acetat de butil-acetonă 1 : 3	70 000
Acetat de butil-acetonă 1 : 1	60 000
Acetat de butil-acetonă 3 : 1	40 000
Acetat de butil-*n*-butanol 1 : 3	40 000
Acetat de butil-*n*-butanol 1 : 1	50 000
Acetat de butil-*n*-butanol 3 : 1	70 000
Acetat de butil-eter etilic 1 : 1	40 000
Acetat de butil-cloroform 1 : 1	65 000
Cloroform-acetonă 1 : 1	90 000
Cloroform-etanol 1 : 1	100 000
Cloroform-eter etilic 1 : 1	20 000
Eter etilic-*n*-butanol 1 : 1	50 000
Acetonă-*n*-butanol 1 : 1	80 000
Dioxan-*n*-butanol 1 : 1	60 000

În ceea ce priveşte puritatea, tetraciclina pură, precipitată sub formă de hexahidrat prin adăugare de apă, variază între 95 şi 100%. Din solvenţii conţinînd acetonă sau cloroform rezultă produşi cu puritate mai scăzută, în timp ce din solvenţii conţinînd acetat de butil sau eter etilic se obţin produşi cu puritate mai ridicată.

[1] STAS nr. 342/1959.

[2] Farmacopeea Romînă, ediţia a VII-a, Bucureşti, 1956, p. 63.

[3] D. Ceauşescu, Zeitschrift für analytische Chemie **183**, 1961, p. 39—41.

Conținutul de tetraciclină din apele-mume este mai mare la solvenții conținînd acetonă. În tabela 2 se prezintă concentrația tetraciclinei în apele-mume după precipitare din cîțiva solvenți.

Tabela 2

Solvent	Concentrația în ape-mume, U.I./ml	
	după 1 oră	după 2 ore
Acetonă	15 000	8 000
Acetat de butil-acetonă 1:3	4 000	3 000
Acetat de butil-acetonă 1:1	1 500	1 100
Acetat de butil-acetonă 3:1	1 500	800
Acetat de butil	1 000	500

Din soluțiile concentrate, tetraciclina poate precipita și sub formă de clorhidrat. La unii solvenți este necesară o ușoară încălzire (50—60°C) pentru amorsarea și grăbirea cristalizării, iar la alții este necesară adăugarea unui nesolvent pentru tetraciclină (de exemplu, eter de petrol).

Majoritatea solvenților prezentați, în special cei fără alcool, pot fi utilizați pentru extracția în coloană a tetraciclinei brute, deoarece în absența alcoolilor stabilitatea tetraciclinei este mult mărită.

Laboratorul serviciului de cercetări al Fabricii de antibiotice-Iași.

R. Vasiliev, A. Cosmin, M. Mangu și *I. Burnea:* **Dozarea nitritometrică la indicator intern a clorhidratului de procainamidă (pronestyl), a scuroformului, a sulfacetamidei (Na) și a sulfametazinei**

Metoda nitritometrică bazată pe reacția diazotării și propusă în lucrările anterioare pentru dozarea unor medicamente care conțin în molecula lor funcția amino-aromatică primară, folosind indicator intern oranj IV (tropeolină *OO*) și KBr drept catalizator, a fost confirmată de diferiți cercetători din străinătate (S e m e n i c e v a și colaboratorii, Apt. Delo 1960, nr. 3, p. 58; E r m e i e v a și colaboratorii, Apt. Delo 1960, nr. 3, p. 60). Unii autori (E r m e i e v a și colaboratorii) au propus pe lîngă folosirea indicatorului oranj IV și o variantă care constă în utilizarea unui amestec de indicatori oranj IV și albastru de metilen.

În anul 1960, metoda nitritometrică propusă de autori a fost introdusă în suplimentul la Farmacopeea Romînă ediția a VII-a, iar în anul 1961 Farmacopeea U.R.S.S. ediția a VIII-a a oficializat varianta cu adaos de albastru de metilen.

Prezenta lucrare stabilește tehnica de dozare nitritometrică la indicator oranj IV (tropeolină *OO*) sau galben de metanil a clorhidratului de procainamidă (pronestyl), a scuroformului, a sulfacetamidei (Na) și a sulfametazinei.

Partea experimentală

R e a c t i v i i n e c e s a r i: soluție 0,10 *M* de nitrit de sodiu cu titrul stabilit pe acid sulfanilic purificat sau pe anestezină; soluție de acid clorhidric *n*; bromură de potasiu; soluție de indicator preparată astfel: 0,10 g oranj IV (tropeolină *OO*) sau galben de metanil se dizolvă în 20 ml soluție de acid clorhidric *n* și se completează cu apă distilată la 100 ml.

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea substanței	$A = M \pm t \frac{S_M}{n}$ pentru $= 0,95$ $n = 12$
1	Clorhidrat de procainamidă (pronestyl)	99,77 ± 0,08
2	Scuroform (*p*-aminobenzoat de *n*-butil)	99,81 ± 0,09
3	Sulfacetamidă	99,90 ± 0,10
4	Sulfacetamidă sodică	99,97 ± 0,10
5	Sulfametazină	99,80 ± 0,09

Pentru dozarea clorhidratului de procainamidă (pronestyl), a scuroformului, a sulfacetamidei și a sulfametazinei, se procedează astfel: se cîntăresc la balanța analitică aproximativ 0,20—0,30 g substanță, se aduc într-un flacon de titrare, se adaugă 10—15 ml soluție de acid clorhidric, 1—2 g bromură de potasiu, 0,4—0,5 ml soluție de indicator oranj IV sau galben de metanil și se titrează cu soluție de nitrit de sodiu pînă la virajul indicatorului.

La 1 ml soluție 0,10 *M* de nitrit de sodiu corespund 0,2718 g clorhidrat de procainamidă (pronestyl); 0,0193 g scuroform; 0,0214 g sulfacetamidă; 0,0254 g sulfacetamidă sodică; 0,0278 g sulfametazină.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

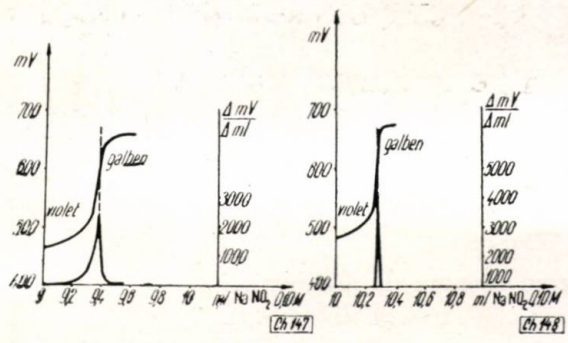


Fig. 1: Dozarea nitritometrică a clorhidratului de procainamidă.

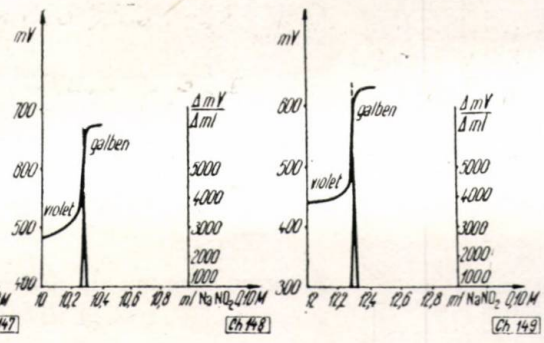


Fig. 2: Dozarea nitritometrică a sulfacetamidei (Na).

Fig. 3: Dozarea nitritometrică a sulfametazinei.

În lucrările efectuate anterior au fost arătate aspectele teoretice care stau la baza metodei nitritometrice propuse de autori, în care se folosește ca indicator intern oranj IV sau galben de metanil și bromură de potasiu cu rol centralizator.

Cu această ocazie a fost aproximată eroarea metodei, care s-ar datora consumului de nitrit la punctul de echivalență pentru virajul indicatorului și care este aproximativ $5{,}5 - 10^{-2}\%$.

Pentru verificarea metodei a fost folosită tehnica de dozare potențiometrică cu observarea concomitentă a virajului indicatorului. În acest scop a fost întrebuințat un potențiometru cu tuburi electronice (Orion) și electrozi de platină-calomel. Rezultatele obținute sînt redate în figurile 1, 2, 3, din care rezultă că virajul indicatorului coincide cu incrementul maxim al curbei diferențiale de titrare potențiometrică.

Întrebuințînd galbenul de metanil în locul oranjului IV (tropeolină *OO*) au fost obținute aceleași rezultate, în schimb adaosul de albastru de metilen nu aduce avantaje față de indicatorii folosiți în cazul substanțelor studiate.

Cercetările făcute pentru stabilirea influenței temperaturii asupra rezultatelor determinărilor au arătat că pînă la 30°C titrările nu sînt sensibil influențate.

Precizăm unele particularități ale metodei, confirmate de observațiile noastre în cursul experimentărilor:

a) necesitatea încetinirii vitezei de titrare în apropierea punctului de echivalență;

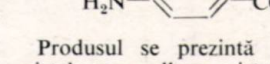
b) necesitatea intensificării agitării spre sfîrșitul titrării.

Metoda propusă este precisă, rapidă și simplă și poate fi aplicată în orice laborator de analiză.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice.

H. Beral, L. Murea și *B. Wermescher:* **Aplicarea metodei de dozare amperometrică cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor. V. Determinarea cantitativă a anestezinei**

Anestezina-benzocaina este esterul etilic al acidului *p*-aminobenzoic, cu formula:



Produsul se prezintă sub formă de cristale sau pulbere cristalină albă, puțin solubilă în apă la rece, mai solubilă la cald, în alcool, eter, cloroform, acizi diluați și uleiuri grase.

Pentru dozarea anestezinei s-au folosit metode volumetrice, colorimetrice, spectrofotometrice etc. Sînt cunoscute metode nitritometrice, care se bazează pe diazotarea funcției amino cu indicator intern oranj IV [1] sau oranj IV cu albastru de metilen (Farmacopeea U.R.S.S., ediția a IX-a), cu indicator extern [2], metode colorimetrice și fotocolorimetrice bazate pe diazotare și cuplare cu diferiți agenți de cuplare, metode spectrofotometrice în ultraviolet, metode bromatometrice indirecte [3] și directe cu indicație potențiometrică [4]. Farmacopeea Romînă ediția, a VII-a prevede dozarea prin saponificare.

Dintre metodele citate s-a constatat că metoda nitritometrică la indicator intern oranj IV [1] dă rezultate mai bune,

însă la dozarea unor cantităţi mici cu soluţie 0,01 *n* de nitrit de sodiu virajul nu este net şi determinarea nu este precisă.

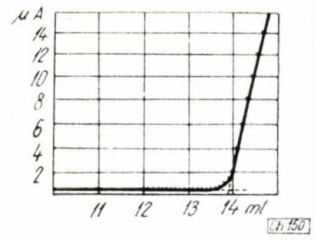


Fig. 1.

Continuînd studiile pentru titrări amperometrice cu doi electrozi aplicate la bromurarea unor substanţe cu nucleu aromatic [5,6], s-a experimentat dozarea anestezinei în cantităţi de miligrame, titrarea făcîndu-se cu soluţie de $KBrO_3$ 0,01 *n* şi s-au obţinut rezultate bune.

Determinarea s-a făcut în soluţie de HCl 3 *n* hidroalcoolică (15% alcool), cu adaos de KBr 5%, la temperatura de 40°C, aplicînd o diferenţă de potenţial la electrozi de 400 mV. S-a lucrat în soluţie hidroalcoolică, pentru a evita precipitarea dibromanestezinei [6] şi s-au mărit concentraţia de KBr şi temperatura, pentru a mări viteza de reacţie [5].

Aparatura folosită este constituită dintr-un polarograf Heyrovski tip 301, un agitator electromagnetic şi electrozi din sîrmă de platină cu suprafaţa ~ 50 mm².

Tehnica de lucru. Se cîntăresc exact 0,04—0,06 g de anestezină, se aduc la balon cotat de 200 ml, se dizolvă în 5 ml HCl diluat şi se completează la semn cu apă. Se iau 20 ml din această soluţie, se adaugă 40 ml HCl 25%, 15 ml alcool etilic, 5 g KBr dizolvat în 10 ml apă şi se titrează cu $KBrO_3$, 0,01 *n*, notînd variaţia curentului la început la fiecare adăugare de 1 ml, iar spre sfîrşit la adăugarea de 0,1 ml soluţie titrată, şi făcînd citirile după 15 s de la adăugarea soluţiei:

1 ml $KBrO_3$ 0,01 *n* = 0,000413 g anestezină.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Curba de titrare reprezintă variaţia intensităţii curentului funcţie de volumul soluţiei titrate; această curbă are o inflexiune netă şi permite stabilirea exactă a punctului de echivalenţă. Din tabela 1 se vede că eroarea metodei nu depăşeşte ±0,4%.

Metoda a fost aplicată la dozarea anestezinei din Boroment comprimate, care conţin 0,5% anestezină, obţinînd rezultate foarte bune.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g	Cantitatea găsită, %	Eroare absolută, %
1	0,00657	0,00663	100,91	−0,14
2	0,00723	0,00731	101,11	+0,06
3	0,00628	0,00633	100,80	−0,25
4	0,00691	0,00701	101,45	+0,40
5	0,00723	0,00728	100,69	−0,36
6	0,00657	0,00666	101,37	+0,32

1. Vasiliev R., Wermescher B., Cosmin A., Mangu M., Burnea Il. Lucrări prezentate la Conferinţa naţională de farmacie, Bucureşti, 1958.
2. Wilson W. D. Pharm. J. **163**, 1949, p. 126; ref. C.A. 279*c*, 1950.
3. Popov S. E. Med. Prom. S.S.S.R., 1949, nr. 3, p. 31; ref. C.A. 797*a*, 1950.
4. Srinivasan K. R. Analyst **75**, 1950, p. 76; ref. C.A. 4830 *b*, 1950.
5. Murea L., Wermescher B., Beral H. Studiul amperometric al condiţiilor reacţiei de bromurare prin substituţie. Rev. Chim., în curs de publicare.
6. Wermescher B., Murea L., Beral H. Dozarea unor sulfamide cu bromat de potasiu. Rev. Chim., în curs de publicare.

invenţii

Procedeu de fabricare a sulfoclorurii de fosfor

Invenţie R.P.R. nr. 41379

Există diverse procedee de fabricare a sulfoclorurii de fosfor, dintre care importanţă industrială prezintă cele care au la bază unirea directă a sulfului cu triclorura de fosfor. Toate procedeele cunoscute au reacţii greu de stăpînit şi un preţ de cost ridicat.

Noul procedeu realizat de dr. O. Frehden şi ing. G. Effingham de la ICECHIM se referă la o nouă metodă de fabricare a sulfoclorurii de fosfor, la presiunea atmosferică, din triclorură de fosfor şi sulf.

Într-un balon de 2 l, cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent vertical central şi refrigerent descendent, ambele răcite cu apă, se introduc 150 g sulfoclorură de fosfor, 5—10 g şpan de aluminiu şi se încălzeşte amestecul. Cînd temperatura a ajuns la 76°C, se introduc 50 g sulf şi 10 g exces de sulf sub agitare, se adaugă, în vînă subţire, 208 g triclorură de fosfor, cu debitul de circa 100 g/min. După 1—2 min, începe reacţia, fapt observat prin clocotirea soluţiei; reacţia durează alte 2—3 min.

Cînd refluxarea începe să descrească, se introduc alte subşarje de 50 g sulf şi imediat de 208 g triclorură de fosfor, în condiţiile arătate, pînă cînd reactorul se umple pînă la circa 2/3 din volumul său. Din ultima subşarjă se scad cele 10 g sulf adăugate în exces.

Se face legătura cu refrigerentul descendent şi se distilă conţinutul balonului. Se prinde fracţiunea care distilă la 124—126°C. Se opreşte distilarea atunci cînd rămîn în balon circa 150 g sulfoclorură de fosfor pentru şarjele următoare.

Randamentul în sulfoclorură de fosfor depăşeşte 98% faţă de sulful şi triclorura de fosfor luate în lucru.

Noul procedeu are avantajul că foloseşte un catalizator ieftin, se lucrează la o temperatură joasă şi se foloseşte o aparatură simplă şi un procedeu cvasicontinuu.

Procedeu de obţinere a derivatelor de chinoxalină

Brevet U.R.S.S. nr. 134.692/1961. Cl 12 *p*. 6.

Chinoxalinele sînt domenii de studiu ca antimalarice, antivirale şi amoebicide, precum şi remedii în tratamentul maladiei radiaţiilor. Procedeul descris indică drept cale de sinteză pentru obţinerea derivaţilor de chinoxalină condensarea *o*-fenilendiaminei cu compuşi carbonilici, în speţă α-tioacizi. Randamentul este de 60—70 % din teorie.

Procedeu de obţinere a soluţiilor injectabile de indigo-carmin

Brevet U.R.S.S. nr. 136.852/1961. Cl 30 *h*. 1_{30}.

Pentru prepararea soluţiilor injectabile de indigo-carmin de concentraţie 0,4% se indică folosirea rongalitei drept stabilizator, în concentraţie de 0,05%, şi a citratului de sodiu ca tampon, în concentraţie de 0,1%. În aceste condiţii soluţiile nu precipită la stocare timp de un an şi cinci luni, la temperatura camerei.

Procedeu de extracţie a melaminei

Brevet U.R.S.S. nr. 134.694/1961. Cl 12 *p*. 27.

Melamina folosită pentru obţinerea materialelor plastice se purifică prin recristalizare din apă. Apele-mume rămase de la recristalizarea melaminei conţin 3,7—4,5 g/l melamină. Recuperarea melaminei din aceste ape-mume se realizează prin precipitarea ei sub formă de cianurat de melamină. În acest scop, apele-mume sînt tratate în mediu slab acid, neutru sau slab alcalin, cu acid cianuric, la 70—100°C.

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Azotul lichid a găsit o nouă utilizare pentru care se prevede o creştere atît de importantă în anii viitori, încît aceasta va deveni principala folosire a acestui element. Această utilizare constă în răcirea produselor alimentare perisabile în cursul transportului. Spre deosebire de alţi agenţi de răcire, a căror utilizare comportă instalaţii frigorifice destul de complexe, precum şi consum relativ mare de energie, în cazul folosirii azotului lichid, instalaţiile de răcire sînt extrem de simple şi de economice. În afara rezervorului de azot lichid, aceste instalaţii se reduc la un simplu dispozitiv de atomizare a azotului lichid, montat dedesubtul spaţiului care trebuie răcit. Debitul de azot este reglat de un regulator de temperatură.

Un avantaj important al utilizării azotului lichid, mai ales la răcirea cărnii în timpul transportului, este faptul că acesta nu elimină umiditatea naturală a produselor supuse răcirii. În ceea ce priveşte costul răcirii cu ajutorul azotului lichid, se poate spune că, deşi acest procedeu se află de-abia la început, el poate concura cu orice alt procedeu de răcire aplicat produselor alimentare perisabile care trebuie răcite în timpul transportului, fără însă a fi congelate.

★

Producţia de acid sulfamic este în continuă creştere, atingînd în unele ţări, în anul trecut, circa 15 000 t. Cea mai mare parte din producţie este folosită la fabricarea ierbicidelor şi în special la fabricarea sulfamatului de amoniu. Acidul sulfamic este, de asemenea, folosit la scoaterea pietrei din cazanele de abur, precum şi în diverse sinteze organice. Datorită faptului că sărurile de calciu ale acidului sulfamic sînt solubile în apă, acesta a început să fie folosit şi în industria berii. O altă utilizare a acidului sulfamic este la fabricarea ciclamaţilor de calciu şi de sodiu folosiţi ca agenţi de îndulcire.

★

Institutul de chimie industrială din Ivanovo (U.R.S.S.) a pus la punct un nou procedeu pentru obţinerea de polimeri înalţi coloraţi, folosind diamine ca: safranina, crisoidina, fucsina şi acizi azobenzen dicarboxilici ai policaprolactamelor colorate. Aceşti acizi sînt preparaţi prin diazotarea acidului *p*-aminobenzoic sau a acidului antranilic, sau prin cuplarea unei sări de diazoniu cu unul din aceşti acizi. S-a încercat, de asemenea, prepararea de policaprolactame colorate, prin polimerizarea caprolactamei în prezenţa unui polimer colorat, acesta din urmă fiind obţinut prin polimerizarea acidului sebacic cu hexametilendiamină şi safranină.

Atît intensitatea culorii, cît şi punctul de topire şi viscozitatea policaprolactamei obţinute pot fi modificate după dorinţă, prin schimbarea proporţiilor dintre reactanţi. Cercetările sovietice privind obţinerea directă de policaprolactame colorate prezintă un deosebit interes practic, întrucît prin folosirea acestora se suprimă operaţia de vopsire a ţesăturilor.

Procedeul de fabricare a acidului acetic prin oxidarea directă a uleiurilor uşoare, recent pus la punct, îşi găseşte aplicare industrială în două mari uzine care vor fi puse în funcţiune în cursul acestui an. Procedeul prezintă avantajul că transformă direct hidrocarburile conţinute în uleiurile uşoare în acid acetic, evitînd trecerea prin acetilenă sau etilenă. În paralel cu acidul acetic, prin acest nou procedeu se formează şi mici cantităţi de acid formic, propionic şi succinic, dar aceste produse pot fi separate uşor, obţinîndu-se un acid acetic corespunzător necesităţilor industriei alimentare.

★

Studii recente au permis punerea la punct a numeroase reţete de introducere a carbonatului de calciu precipitat ca material de umplutură în clorura de polivinil.

În funcţie de caracteristicile carbonatului de calciu precipitat şi de proporţiile folosite în amestec cu clorura de polivinil, se pot obţine amestecuri care pot fi prelucrate prin injecţie, prin comprimare sau extrudere. De asemenea, carbonatul de calciu precipitat poate fi folosit ca material de umplutură şi la confecţionarea foilor de clorură de polivinil.

★

Un nou procedeu pentru amonizarea superfosfatului a fost realizat de către specialiştii cehi J. Trojan, V. Jara şi V. Vanecek. Avantajele noului procedeu de amonizare în pat fluidizat constau în eliminarea principalelor inconveniente pe care le prezentau vechile procedee: riscurile de aglomerare şi o aciditate crescută. Superfosfatul este fluidizat într-un curent de amoniac şi aer. Viteza de absorbţie a amoniacului în pat fluidizat este mai mare decît în vechile instalaţii, fapt care permite, în noul procedeu, o reducere a cheltuielilor de exploatare şi de investiţii.

★

O importantă uzină petrochimică, pusă în funcţiune acum şapte ani, posedă o instalaţie de cracare şi de separare a gazelor, precum şi instalaţii pentru valorificarea etilenei, propilenei, butilenelor şi a butadienei, după cum urmează: etilenoxid, etilenglicoli, eteri ai glicolilor şi derivaţi, polietilenglicoli lichizi şi solizi, etanolamine, polietilenă, oxid de propilenă, propilenglicoli, polipropilenglicoli, alcool izopropilic, acetat de izopropil, acetonă, polipropilenă, tetrahidroftalimidă, butadienă şi poliizobutilene.

Instalaţia de cracare foloseşte ca materie primă o fracţiune de distilare a ţiţeiului, a cărei compoziţie poate varia în limite destul de largi. În acest sens, se poate folosi o fracţiune de benzină uşoară, de lampant sau chiar de motorină. Materia primă este supusă unei pirolize, la temperatura de 730°C, într-un cuptor tubular încălzit cu arzătoare de gaz sau cu păcură. În masa de hidrocarburi supusă pirolizei se injectează abur, pentru a micşora presiunea parţială a acestora şi pentru a diminua astfel reacţiile secundare care duc la formarea de gudroane sau de cocs. Presiunea în cuptorul de piroliză este menţinută cît mai redusă posibil, întrucît randamentul de obţinere scade mult cu creşterea presiunii. Durata medie de staţionare a produselor în cuptorul de piroliză este de ordinul a două secunde, durată în care hidrocarburile suferă o preîncălzire, fiind aduse la temperatura de reacţie, urmată de cracarea propriu-zisă, care, fiind endotermică, absoarbe căldura acumulată în timpul preîncălzirii. La ieşirea din cuptor gazele cracate sînt răcite în schimbătoare de căldură care permit generarea de abur, folosit chiar la cracare. După răcire, produsele rezultate sînt introduse într-o primă coloană de separare, în care are loc separarea fracţiunilor grele (păcură). Apoi

gazele sînt trecute prin două compresoare cu piston, în care sînt comprimate la presiunea de 37 kg/cm². Prin această operație, hidrocarburile C_4 și superioare sînt condensate și separate astfel de fracțiunile ușoare. Fracțiunea lichidă este trimisă într-o instalație de separare, iar gazele conținînd hidrocarburi avînd un număr de atomi mai mic decît patru, precum și hidrogen sulfurat, sînt trecute prin două coloane de separare în care circulă o soluție de carbonat de sodiu și apoi uscate în turnurile de uscare umplute cu alumină, pentru a se evita formarea de hidrați în instalațiile prin care sînt trecute în continuare și care funcționează la temperaturi coborîte. După trecerea prin uscătoare, gazele de cracare sînt răcite la −54°C și trimise la o coloană de demetanizare, care funcționează la presiunea de 33,5 at și în care se separă pe la partea superioară metanul și hidrogenul. Din acest amestec, într-o instalație anexă se separă hidrogenul cu o puritate de 95% de metan, care este folosit drept combustibil. Fracțiunea lichidă care se elimină pe la partea inferioară a coloanei de demetanizare este trecută într-o coloană de deetanizare, care funcționează la presiunea de 25 at. În această coloană se separă pe la partea superioară fracțiunea C_2 (etanul și etilena), iar pe la partea inferioară fracțiunea C_3 care alimentează coloana de depropanizare. Fracțiunea C_2, evacuată pe la partea superioară a coloanei de deetanizare, întrucît conține și acetilenă, este amestecată cu hidrogen și trecută printr-o coloană umplută cu catalizator, pentru hidrogenarea acetilenei. De aici, fracțiunea etan-etilenă este trecută într-o coloană la 18 at, din care se separă pe la partea superioară etilena în fază gazoasă, cu un conținut de 97%. Această etilenă este trecută într-o instalație de rectificare, din care fracțiunea care se degajă pe la partea superioară este trecută printr-o instalație de demetanizare secundară, din care metanul separat este folosit drept combustibil, iar etilena reciclată. Această etilenă se obține cu o puritate de 99,7%. Fracțiunea lichidă de la baza coloanei de separare etan-etilenă, conținînd peste 95% etan, este trimisă în rețeaua de combustibil. În coloana de depropanizare, care funcționează la 15 at, propilena este eliminată pe la partea superioară cu o puritate de 92—93%, care printr-o nouă rectificare ajunge la 99,5%.

Fracțiunea care se separă pe la partea inferioară a coloanei de propanizare este introdusă într-o coloană de butanizare care funcționează la presiunea de 3,9 at. Din această coloană se obține pe la partea inferioară gazolină debutanizată, iar pe la partea superioară fracțiunea C_4. Gazolina debutanizată poate fi tratată într-o instalație de redistilare, pentru eliminarea polimerilor, sau tratată direct într-o instalație de hidrogenare.

★

În U.R.S.S. a fost pusă în funcțiune în cursul anului trecut o instalație complet automatizată pentru obținerea antimoniului, metalul rezultînd cu randamente superioare celor realizate în alte instalații din străinătate. Procedeul constă în prăjirea minereurilor de antimoniu în pat fluidizat, la temperatura de peste 1 000°C, la care rezultă oxizii inferiori ai antimoniului, care se separă direct prin sublimare. Din aceștia, antimoniul se obține prin reducere.

★

Cercetătorii din R. P. Ungară au pus la punct un nou procedeu de hidrocracare a produselor petroliere grele, în vederea obținerii prin reformare a unor benzine cu indice octanic ridicat, precum și a motorinei. Ca materii prime pentru acest procedeu se folosesc fracțiunile petroliere din care s-au extras benzina, lampantul și motorina. Acestora li se mai adaugă uleiuri și fracțiuni aromatice. Amestecul de hidrocarburi astfel pregătit este introdus împreună cu hidrogenul într-un schimbător de căldură și apoi amestecat cu o pastă de catalizator alcătuită din oxid de fier depus pe cocs sau lignit; după aceasta, amestecul este introdus în reactoare în care are loc procesul de hidrocracare. Produsul rezultat este trecut într-o instalație din care se extrag uleiurile ușoare, uleiurile grele și catalizatorul.

★

În cursul unor studii sistematice cu privire la acțiunea catalitică a paladiului și a platinei în sinteza apei oxigenate, cercetătorii sovietici au stabilit mecanismul acțiunii catalitice a acestor metale și condițiile optime de obținere a apei oxigenate pe această cale. Cu prilejul cercetărilor efectuate s-a constatat că, în timp ce în prezența paladiului, din cele două elemente constituente se formează apă oxigenată în prima etapă, în prezența platinei se formează apă. Aceste deosebiri se datoresc faptului că la catalizatorul de paladiu centrele active sînt constituite din doi atomi de paladiu, în timp ce la catalizatorul de platină, centrele active sînt constituite din cîte un atom de platină.

Diferența dintre acțiunea catalitică a acestor doi catalizatori este atribuită diferenței care există între adsorbția și scindarea moleculelor de H_2 și O_2. În cazul paladiului, molecula de hidrogen este adsorbită și separată în atomi, iar molecula de oxigen este adsorbită dar neseparată în atomi. Sub acțiunea catalitică a paladiului are loc ruperea unei singure legături din molecula de oxigen, formîndu-se radicalul —O—O— absolut necesar formării apei oxigenate.

★

Un nou procedeu pentru extracția izobutilenei de înaltă puritate a fost pus la punct recent. Acest procedeu constă în extracția în fază lichidă, în contracurent, a izobutilenei, cu ajutorul unui solvent selectiv ieftin și care prezintă o mare capacitate de dizolvare a izobutilenei. Compoziția solventului nu a fost dată publicității. Produsul brut conținînd izobutilenă este amestecat cu solventul într-un reactor. Extracția are loc în două etape, lucrîndu-se sub o presiune minimă, necesară pentru a menține produsul în stare lichidă. Extractul conținînd izobutilenă este destins la presiunea atmosferică și trimis la un regenerator din care solventul este recuperat direct, în timp ce izobutilena gazoasă este spălată și comprimată.

Spre deosebire de procedeele actuale în care extracția izobutilenei se face cu acid sulfuric, noul procedeu permite realizarea de economii importante, atît în ceea ce privește cheltuielile de investiții, cît și cele de exploatare ale instalațiilor. Dintr-un amestec de izobutilenă avînd un conținut ridicat de butadienă (35%), prin noul procedeu s-a reușit să se separe o butilenă de o puritate de 99,4%, cu un randament de peste 86%. În aceste condiții, randamentul de recuperare a butadienei a fost de 98%.

Recuperarea oxizilor de azot din gazele reziduale, rezultate la fabricarea acidului azotic, se efectuează conform unui nou procedeu, prin spălarea acestor gaze cu o suspensie apoasă de hidroxid sau carbonat de magneziu. În timpul spălării se formează nitrit de magneziu, care se descompune prin încălzirea soluției la 140—200°C, la presiuni variind între 4 și 6 at, conform reacției:

$$3Mg(NO_2)_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(NO_3)_3 + 2Mg(OH)_2 + 4NO.$$

Pe baza cercetărilor efectuate s-a constatat că descompunerea nitritului de magneziu este accelerată de prezența azotaților alcalini sau alcalino-pămîntoși. Hidroxidul de magneziu obținut prin descompunere este reciclat. Produsele rezultate prin descompunere pot fi, de asemenea, valorificate prin tratare cu un carbonat alcalin, sau cu amoniac și bioxid de carbon. Azotatul format prin dublă descompunere este separat, iar celelalte produse rezultate sînt reciclate. Oxidul de azot rezultat prin acest procedeu de recuperare este folosit cu sau fără adaos de aer la reglarea compoziției gazelor, înainte de introducerea lor în turnurile de absorbție.

Față de vechiul procedeu de valorificare a oxizilor de azot cu ajutorul hidroxidului de calciu, noul procedeu prezintă avantajul recuperării a 2/3 din cantitatea totală de azot. De asemenea, turnul de absorbție nu se mai blochează prin formarea de nitrat bazic, iar nitratul de magneziu format nu este un produs higroscopic greu de utilizat.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea sulfurii de carbon constă în trecerea unui curent de gaze conținînd hidrogen sulfurat printr-un strat staționar de particule de cocs de petrol și carbură de siliciu, la o temperatură cuprinsă între 1 200 și 1 600°C. Contactul gazelor cu patul fluidizat este de două minute. Încălzirea patului fluidizat se realizează cu ajutorul unui cuptor electric cu electrozi de grafit.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

În cadrul programului de industrializare socialistă a ţării, partidul şi guvernul atribuie industriei chimice un rol deosebit de important în asigurarea economiei naţionale cu materii prime şi materiale de mare importanţă. De altfel, progresul rapid al acestei industrii în perioada 1950—1960 confirmă acest lucru.

În cursul anului 1961, cel de-al doilea an al planului de şase ani, oamenii muncii din toate sectoarele de activitate ale industriei chimice au obţinut succese deosebite. Astfel, volumul producţiei globale a fost depăşit cu 4,8% faţă de plan şi cu 25,1% faţă de realizările anului precedent, productivitatea muncii a crescut cu 3,4% faţă de plan şi cu 10% faţă de anul 1960, iar economiile realizate peste plan la preţul de cost reprezintă 107 650 mii lei.

Rezultatele obţinute în 1961 de muncitorii, tehnicienii şi inginerii din industria chimică oglindesc nivelul înalt la care s-a desfăşurat activitatea economică, reflectă creşterea preocupării organelor de partid, de stat şi sindicale privind ridicarea indicilor de folosire intensivă şi extensivă a instalaţiilor, de ridicare a gradului de mecanizare şi automatizare a producţiei, precum şi aplicarea unor metode avansate de muncă în scopul măririi capacităţii de producţie obţinute în unitatea de timp sau pe unitatea de suprafaţă respectivă.

Avînd la bază sarcinile planului pe anul 1961 şi Directivele Comitetului Central al P.M.R. cu privire la criteriile principale ale întrecerii socialiste şi aplicînd măsurile stabilite de Plenara Consiliului Central al Sindicatelor şi plenarele comitetului central ale uniunilor pe ramuri, comitetele sindicale ale întreprinderilor din cadrul industriei chimice au organizat mai bine întrecerea socialistă.

Angajamentele luate de muncitori, ingineri şi tehnicieni în întrecere au fost mai concrete, ele reflectînd mai just posibilităţile reale la fiecare loc de muncă şi fiind îndreptate spre o mai bună folosire a capacităţilor de producţie, creşterea productivităţii muncii, îmbunătăţirea calităţii producţiei, reducerea preţului de cost şi obţinerea de economii şi beneficii peste plan.

Importanţa rezultatelor obţinute în industria chimică în întrecerea pe profesii între echipe, brigăzi sau secţii productive cu gospodărire socialistă poate fi concretizată prin cîteva exemple destul de edificatoare. Astfel:

— Echipa de cuptorari de la prăjirea piritei, condusă de tov. Sulea Petre, din cadrul Uzinei metalurgo-chimice Zlatna s-a clasat pe locul I, ca urmare a depăşirii în trimestrul II/1961 cu 14% a indicelui de utilizare al cuptoarelor de ars pirită cu 40% sulf pe m^2 în 24 h, precum şi a reducerii conţinutului de sulf flamabil în cenuşă cu 50% sub norma planificată.

— De asemenea, echipa de cuptorari de prăjire a piritei, condusă de tov. Alexandru Vasile, de la U.S.A.S. Năvodari s-a clasat pe primul loc, deoarece a depăşit în trimestrul II/1961 indicele de utilizare a cuptoarelor de ars pirită cu 39% comparativ cu cel planificat, reuşind totodată să obţină o variaţie a concentraţiei de gaze SO_2 cu un procent de 0,16% în loc de 0,2%.

— În cursul semestrului I/1961, colectivul secţiei a III-a clorură de polivinil din cadrul Combinatului chimic Tîrnăveni a obţinut premiul I, deoarece a depăşit producţia globală cu 11,4%, iar productivitatea muncii cu 12,5%, obţinînd totodată economii la preţul de cost în valoare de 705 mii lei. De asemenea, a redus consumurile specifice cu 8,3% la carbid, 33,5% la acid sulfuric, 10,6% la acid clorhidric şi 37,5% la sodă caustică.

Printre măsurile tehnico-organizatorice mai importante aplicate în semestrul I se menţionează:

— reglarea automată a alimentării generatorului de acetilenă;

— sistematizarea instalaţiei de purificare a acetilenei şi a celei de clorură de vinil;

— mărirea capacităţii instalaţiei de distilare a apei şi altele.

De asemenea au fost aplicate măsuri care au dus la obţinerea unor rezultate deosebite, ca:

— mărirea randamentului de utilizare a acetilenei cu 10—12% faţă de media anului 1960;

— creşterea indicelui de utilizare a catalizatorului cu 100%, ceea ce duce la o prelungire a duratei de utilizare a unei şarje de catalizator la circa 1 an, precum şi obţinerea unei producţii de 800—850 t clorură de vinil/t de catalizator;

— reducerea preţului de cost cu peste 25% faţă de preţul mediu realizat în 1960.

Şi în cadrul industriei metalurgiei neferoase s-au obţinut rezultate deosebite în cadrul întrecerilor pe profesii. Astfel au fost premiate în trimestrele II şi III, clasîndu-se pe primul loc, echipele de topitori-rafinatori de la convertizoare conduse de tov. Lendeski Vasile de la uzinele «1 Mai» — Firiza.

— În cursul trimestrului III/1961, echipa condusă de tov. Acatrinei Vasile de la atelierul de fierberea celulozei sulfit din cadrul fabricii «Reconstrucţia» — Piatra-Neamţ, printr-o mai bună utilizare a capacităţii de fierbere, a realizat o depăşire de plan de 8,7%, a obţinut un indice de utilizare a fierbătoarelor cu 6% mai mare faţă de cel planificat la celuloză 88% uscăciune/m^3/24h, totodată reducînd consumul de leşie bisulfitică cu 7%. În baza acestor rezultate i s-a decernat premiul I.

— Pentru aceeaşi perioadă, echipa de operatori de la maşina 6 şi preparatori de la holendre, condusă de tov. Hîncu Nicolae din cadrul fabricii «Steaua roşie»-Bacău, a obţinut premiul I ca urmare a depăşirii planului cu 6,9%, a realizării unui indice de utilizare intensivă a maşinilor cu 11,7% mai mare faţă de cel planificat, a reducerii bracului tehnic admis de la 10,54% la 10,32%, a respectării calităţii produselor, precum şi a exploatării raţionale a utilajului şi a respectării normelor de tehnica securităţii.

Aceeaşi echipă a reuşit ca şi în trimestrul IV să se claseze în cadrul întrecerii în fruntea celorlalte echipe, ca urmare a rezultatelor deosebite obţinute.

— În cursul trimestrului IV/1961, echipa condusă de tov. Panţiru Dumitru de la atelierul de fierberea celulozei sulfit din cadrul fabricii «Reconstrucţia» - Piatra-Neamţ s-a clasat pe primul loc în întrecerea pe profesii, ca urmare a depăşirii planului de producţie cu 6,4%, a realizării unui indice de utilizare a fierbătoarelor cu 6% mai mare faţă de cel planificat la celuloză 88% uscăciune/m^3/24h, precum şi a reducerii consumului de leşie bisulfitică cu 7%.

— În cadrul întrecerilor pe profesii în sectorul metalurgiei neferoase, pe

primul loc s-a clasat echipa de topitori-rafinatori convertizoare, condusă de tov. Roman Vasile, care a depăşit planul de producţie cu 5,1%, a mărit randamentul la cupru din prima extracţie la 0,79% de la 0,70% reducînd totodată procentul de cupru în zgură de la 3% la 2,87%.

Aceeaşi echipă, a îmbunătăţit cuprul negru, conţinutul mediu de plumb în cuprul negru reducîndu-se de la 1%, admis de STAS, la 0,47%.

— În cursul semestrului II/1961, colectivul sectorului III din cadrul Fabricii de antibiotice Iaşi a reuşit să se claseze pe primul loc în cadrul întrecerii între secţiile cu gospodărire socialistă, ca urmare a realizării şi depăşirii principalilor indicatori de plan şi de calitate. Printre măsurile mai importante care au condus la obţinerea acestor rezultate se menţionează:

— găsirea şi adaptarea la materiile prime indigene, în urma muncii de selecţie naturală şi prin îmbunătăţirea tehnologiei pregătirii loturilor de lucru, a unei culturi cu un potenţial ridicat de activitate, fapt care a permis în final creşterea activităţii de fermentare cu 159% în faza de laborator şi cu 73% în faza industrială, comparativ cu rezultatele obţinute în anul 1960;

— realizarea în cadrul sectorului a unei reţete semiîmbogăţite, care a redus aeraţia cu 50% şi a determinat micşorarea volumului de aer din mediu. Aceasta a permis încărcarea regimurilor în mod constant cu 13% în plus faţă de încărcarea anterioară a şarjelor, fapt care a făcut să crească numărul de miliarde U.I. pe şarjă, mărindu-se în acest fel capacitatea de fermentaţie a sectorului şi reducîndu-se valoarea utilităţilor pe miliard;

— îmbunătăţirea randamentelor la filtrare prin micşorarea inactivărilor şi prin spălarea micelilului.

Toate aceste măsuri au dus la o creştere cu 48% a activităţilor în miliarde U.I. pe şarjă, respectiv la o creştere a capacităţii de producţie cu 45%.

Pentru aceeaşi perioadă, colectivul secţiei a III-a din cadrul Fabricii de mase plastice Bucureşti s-a clasat, în cadrul întrecerii, pe locul II, deoarece — în afară de faptul că a realizat şi depăşit toţi indicatorii de plan — a obţinut în acelaşi timp şi produse de bună calitate şi la un preţ de cost scăzut, ca urmare a măsurilor luate, dintre care, ca mai importante se menţionează:

— stabilirea de noi reţete de fabricaţie pentru ţevi, ceea ce a dus la îmbunătăţirea calităţii acestora, o cantitate importantă fiind livrată la export;

— s-au stabilit parametrii optimi de lucru pe fiecare maşină, introducîndu-se autocontrolul operatorului asupra calităţii;

— s-au stabilit noi reţete de fabricaţie a granulelor din CPV plastifiat destinate izolării cablurilor electrice, raţionalizare care a adus o economie de 174 000 lei;

— s-a introdus utilizarea umpluturilor minerale în amestecurile de CPV pentru tuburi Bergman şi granule izolaţie electrică, raţionalizare care aduce însemnate economii.

De asemenea, s-au aplicat o serie de inovaţii propuse de muncitori, ca:

— dispozitiv pentru deşurubarea miezurilor la toate piesele, coturi şi teuri de toate dimensiunile etc.;

— cărucior cu dispozitiv pentru transportul matriţelor la presele cu transfer.

În cadrul angajamentelor de economii la preţul de cost şi beneficii peste plan luate de întreprinderile din industria chimică pe anul 1961, un mare număr de întreprinderi şi-au realizat şi depăşit angajamentele luate.

Printre întreprinderile care au cele mai bune realizări se menţionează: Uzinele de produse sodice Ocna Mureşului, uzinele de îngrăşăminte chimice « Petre Poni » — Valea Călugărească, uzina « Solex », Uzina chimică Orăştie, Fabrica de mase plastice Buzău, Distilăria nr. 1 Reşiţa, Combinatul chimic Borzeşti, Fabrica Biofarm etc.

Îmbunătăţirea calităţii produselor chimice în scopul atingerii nivelului tehnicii mondiale a constituit un obiectiv central al întrecerii socialiste, rezultatele obţinute în ceea ce priveşte calitatea produselor fabricate fiind destul de edificatoare, astfel:

— La Combinatul chimic de la Tîrnăveni, prin sortarea materiilor prime şi prin intensificarea controlului de fabricaţie, s-au obţinut 19 600 t carbid cu 300 l acetilenă/kg, realizîndu-se şi economii în valoare de 2,7 milioane lei.

— Colectivul Uzinelor de produse sodice Ocna-Mureş, prin perfecţionarea decantării sărurilor de leşie groasă, obţine în mod curent sodă caustică de calitatea I în proporţie de peste 70%.

De remarcat că, în întregul sector al industriei chimice anorganice, soda calcinată produsă în ultimul timp a fost 100% de calitate superioară, faţă de trimestrul II al anului 1961, cînd procentul era de numai 80%.

— Pentru livrarea unor îngrăşăminte fosfatice de calitate superioară sub formă de îngrăşăminte granulate, pentru sectorul agricol, s-au efectuat în cursul anului 1961 o serie de încercări de către un colectiv din cadrul uzinei de îngrăşăminte chimice « Petre Poni », în colaborare cu Institutul de cercetări chimice, urmînd ca în cursul anului 1962 să se execute modificările şi completările necesare în vederea livrării întregii cantităţi de superfosfat sub formă granulată.

— Un colectiv din cadrul Combinatului chimic Borzeşti, prin adaosuri homoionice de sulfat şi sulfit de sodiu, care micşorează solubilitatea clorurii de sodiu în sistem ($NaOH-NaCl-H_2O$), a realizat o îmbunătăţire a calităţii de sodă caustică, ea ajungînd la o concentraţie constantă de circa 97% faţă de 92,5%, cît prevedea proiectul pentru procedeul electrolizei prin celule cu diafragmă. În prezent se cercetează posibilitatea ridicării concentraţiei la peste 98%.

— La Combinatul chimic de la Tîrnăveni, bicromatul de sodiu, de la un conţinut de 58—59% CrO_3, cît a avut la punerea în funcţiune a secţiei, a ajuns azi la 62—63% CrO_3 şi sînt în curs lucrări de îmbunătăţire, care să asigure, începînd cu trimestrul III/1962, un produs cu 67% CrO_3, corespunzător cerinţelor pieţii externe.

— Prin introducerea prerafinării cuprului electrolitic prin perşaj în cuptor rotativ şi basculant la Uzina chimico-metalurgică Baia-Mare, s-a îmbunătăţit simţitor calitatea cuprului electrolitic, astfel încît cuprul electrolitic produs la această uzină în anul 1961 a fost în proporţie de 95,2% de calitate superioară (Cu E) faţă de 71,7%, cît a fost în anul 1960.

Acestea reprezintă numai cîteva exemple care reflectă succesele obţinute în acest domeniu de colectivele de muncitori şi tehnicieni din industria chimică.

Păşind în cel de-al treilea an al şesenalului, conducerile întreprinderilor, cu sprijinul comitetelor sindicale, sub conducerea organizaţiilor de partid, trebuie să dea o deosebită atenţie sarcinilor trasate prin Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. cu privire la îmbunătăţirea tehnologiei de fabricaţie şi introducerea în producţie a unor procedee tehnologice moderne, la aplicarea unor metode avansate de muncă, îmbunătăţirea organizării producţiei şi a muncii şi ridicarea calificării şi a nivelului tehnic profesional al muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor.

Pentru aceasta, în centrul atenţiei tuturor comitetelor sindicale din întreprinderi trebuie să fie preocuparea pentru îmbunătăţirea organizării întrecerii socialiste, forma cea mai eficace prin care sindicatele asigură mobilizarea iniţiativei şi entuziasmului oamenilor muncii la îndeplinirea şi depăşirea planului de stat.

Pentru ridicarea întrecerii socialiste la nivelul sarcinilor mari care stau în faţa întreprinderilor din cadrul industriei chimice, este necesar să fie lichidate cu hotărîre manifestările de formalism şi alte lipsuri ce mai persistă în acest domeniu.

Pentru a imprima un nou şi puternic avînt întrecerii socialiste, comitetele sindicale din întreprinderi trebuie să asigure ca atît obiectivele întrecerii cît şi angajamentele individuale şi colective să pornească de la posibilităţile reale existente la fiecare loc de muncă, în fiecare întreprindere şi de la cerinţele şi interesele dezvoltării industriei chimice şi a economiei naţionale.

Angajamentele luate în întrecere trebuie să exprime dorinţa şi hotărîrea fiecărui muncitor, inginer şi tehnician, a fiecărei echipe, brigăzi, secţii şi întreprinderi de a-şi aduce contribuţia concretă în depăşirea sarcinilor de plan ce le revin.

Pentru a ridica întrecerea socialistă la un nivel înalt, comitetele sindicale ale întreprinderilor trebuie să desfăşoare o vie şi intensă muncă cultural-educativă, care să contribuie în modul cel mai activ la mobilizarea oamenilor muncii pentru înfăptuirea sarcinilor de plan pe anul 1962, la dezvoltarea atitudinii socialiste faţă de muncă, ridicarea nivelului profesional şi îmbogăţirea cunoştinţelor politice şi de cultură generală ale oamenilor muncii, întărirea disciplinei în producţie, astfel încît fiecare om al muncii să fie un militant activ înflăcărat pentru realizarea sarcinilor de plan.

Succesele obţinute în dezvoltarea economiei naţionale în anul 1961

În anul 1961, cel de-al doilea an al planului de şase ani, s-au obţinut succese importante în dezvoltarea economiei naţionale şi în creşterea nivelului de trai al oamenilor muncii din ţara noastră. Planul producţiei globale industriale pe anul 1961 a fost îndeplinit în proporţie de 104,2%, iar al producţiei-marfă în proporţie de 104%.

Pe ansamblul industriei, în primii doi ani ai planului de şase ani (1960—1961) ritmul mediu anual de creştere a producţiei globale a fost de peste 16% faţă de circa 13% cît era prevăzut în planul de şase ani. Volumul global al producţiei industriale a crescut în aceşti doi ani cu peste 35%. Cele mai de seamă realizări au fost obţinute în ramurile principale ale industriei, de care depinde dezvoltarea proporţională, mereu ascendentă, a întregii economii naţionale. Volumul producţiei în industria construcţiilor de maşini, care stă la baza progresului tehnic al tuturor celorlalte ramuri de producţie, a crescut cu 45%, în industria chimică cu 50%, în industria energiei electrice cu 35%. Prin reducerea consumurilor specifice şi prin folosirea mai bună a capacităţilor de producţie, oamenii muncii din industrie au realizat economii peste plan în valoare de 1,7 miliarde lei.

În anul 1962, potrivit planului, volumul producţiei va atinge un nivel cu 54% mai mare decît în 1959. Numai depăşirea prevederilor Directivelor Congresului pe primii trei ani ai planului de şase ani cu 14 miliarde lei reprezintă aproape întreaga producţie industrială a anului 1938.

În comparaţie cu anul 1960, volumul producţiei globale industriale a crescut în anul trecut cu 15,6%, al mijloacelor de producţie cu 17,1%, iar al bunurilor de consum cu 13,4%. În ramurile hotărîtoare ale industriei, creşterile de producţie în anul 1961 au fost şi mai importante: în industria metalurgiei feroase producţia a sporit cu 18% şi în industria chimică cu 27%.

În anul 1961, producţia de sodă calcinată a atins 238 000 t, ceea ce reprezintă o creştere de 30% faţă de anul 1960, iar cea de sodă caustică a atins 133 000 t, ceea ce reprezintă o creştere de 73% faţă de anul anterior. Producţia de acid sulfuric a atins în anul 1961 248 000 t, marcînd o creştere de 10% faţă de anul 1960, iar producţia de îngrăşăminte chimice exprimate în substanţă activă 100% a ajuns la 86 000 t, atingîndu-se o creştere de 22% faţă de anul 1960.

Creşteri importante de producţie s-au obţinut şi în sectorul industriei chimice organice. Astfel, producţia de coloranţi organici a atins 4 156 t, ceea ce reprezintă o creştere de 12% faţă de anul 1960, iar producţia de fibre şi fire sintetice a atins 1 593 t realizîndu-se o creştere de 79% faţă de anul 1960. În 1961 producţia de anvelope a atins 368 000 bucăţi, însumînd o creştere de 9% faţă de anul 1960, iar producţia de materiale plastice şi răşini sintetice a atins 17 893 t, marcînd o creştere de 41% faţă de anul 1960.

Pentru dezvoltarea industriei chimice şi de prelucrare a ţiţeiului, în anul 1961 s-au produs 37 605 t utilaje tehnologice, reprezentînd o creştere de 55% faţă de anul 1960.

Cantitatea de ţiţei extrasă în 1961 a atins 11 588 000 t, iar cea de gaz metan 7 197 milioane m³. Producţia de energie electrică a marcat în anul 1961 o creştere de 13% faţă de anul 1960, atingînd 8 631 milioane kWh.

În cursul anului 1961 s-au înregistrat noi succese în creşterea nivelului tehnic al producţiei, ca urmare a ridicării calificării cadrelor, dotării industriei cu maşini, utilaje şi instalaţii moderne din ţară şi din străinătate, introducerii şi extinderii de procedee tehnologice înaintate, mecanizării şi automatizării în continuare a proceselor de producţie. În industria chimică s-au dat în funcţiune instalaţii cu un înalt grad de automatizare ca: instalaţia de formaldehidă, instalaţia de metanol precum şi noi linii de prelucrare a materialelor plastice.

În anul 1961 au fost aplicate în procesele de producţie un număr de peste 38 000 invenţii şi inovaţii, realizîndu-se economii de peste 400 milioane lei.

Sumele investite în economia naţională în anul 1961 au depăşit 28 miliarde lei — fără investiţiile din fondurile proprii ale G.A.C. — sume care reprezintă cu 5 miliarde lei mai mult decît cele investite în anul 1960. Din totalul investiţiilor industriale în valoare de 14,3 miliarde lei, 18% au fost folosite în industria chimică, celulozei şi hîrtiei. Aceste investiţii au permis pe de o parte punerea în funcţiune a numeroase obiective industriale importante, iar pe de altă parte începerea construcţiei unor noi uzine moderne de capacităţi mari.

În cadrul industriei chimice au fost puse în funcţiune în cursul anului 1961: o fabrică de formaldehidă la Combinatul chimic Victoria, o secţie de fenol şi o secţie de acetonă la Borzeşti, precum şi alte numeroase secţii noi în cadrul uzinelor existente. În paralel s-a mărit capacitatea de producţie a unor instalaţii existente şi a început construirea unor noi unităţi de mare productivitate.

Dezvoltarea economiei naţionale a U.R.S.S. în anul 1961

Planul de stat pentru dezvoltarea economiei naţionale a U.R.S.S. în anul 1961 a fost realizat şi depăşit, obţinîndu-se succese noi în dezvoltarea economiei naţionale şi în creşterea bunăstării populaţiei.

Lucrătorii din industrie au depăşit obiectivele de plan pentru producţia industrială globală, care a crescut în anul 1961 cu 9,2% faţă de anul 1960. După date prealabile, această creştere a atins peste 10% pentru producţia mijloacelor de producţie şi 6,6% pentru producţia bunurilor de consum.

Sarcinile trasate prin planul septenal pentru această perioadă au fost îndeplinite şi depăşite. În ultimii trei ani, producţia globală industrială a Uniunii Sovietice a crescut cu 33% în loc de 27% cît a fost prevăzut în planul septenal pentru aceşti ani. Obiectivele trasate prin planul septenal pentru aceşti trei ani au fost depăşite realizîndu-se în această perioadă o producţie suplimentară de 1,6 milioane t fontă, 9,2 milioane t oţel, 7,9 milioane t de laminate, 670 000 t ţevi de oţel, 39 milioane t minereuri de fier, 10,5 milioane t petrol etc.

Pe ramuri industriale, creşterea producţiei globale în anul 1961 în comparaţie cu anul 1960 a fost următoarea:

- siderurgia şi metalurgia neferoasă 10%;
- industria combustibililor şi industria energetică 7%;
- industria de prelucrare a metalelor 16%;
- industria chimică 14%;
- industria materialelor de construcţie 12%;
- industria forestieră, hîrtie şi lemn 5%;
- industria uşoară şi a articolelor de larg consum 5%;
- industria alimentară 7%;

În cadrul industriei chimice, anumite sectoare au cunoscut indici de creştere şi mai mari. Astfel, producţia globală de

răşini sintetice şi materiale plastice a crescut în anul 1961 cu 22% faţă de anul 1960.

În industria chimică de bază, producţia de acid sulfuric a atins în anul 1961, 5,7 milioane t, ceea ce reprezintă o creştere de 6% faţă de anul 1960. Producţia de îngrăşăminte chimice a atins în 1961 15,3 milioane t, marcînd o creştere de 10% faţă de anul 1960.

Baza de materii prime pentru industria chimică organică a fost simţitor extinsă în cursul anului 1961. Astfel, producţia de petrol a crescut cu 12% faţă de aceea a anului 1960, atingînd 166 milioane t, iar cea de gaze naturale a crescut cu 29%, atingînd 60,9 miliarde m^3 în anul 1961.

Producţia de fibre artificiale şi sintetice a crescut cu 19%, atingînd 250 mii t în anul 1961, iar producţia de anvelope auto a crescut cu 10%, atingînd 19 milioane unităţi.

Producţia de utilaj pentru industria chimică a crescut în anul 1961 cu 7%, atingînd 240,5 milioane ruble. Producţia de energie electrică a crescut cu 12%, atingînd 327 milioane kWh.

În anul 1961 s-au produs cu 4,1 milioane t fontă, 5,4 milioane toţel, 4,3 milioane t laminate, 18 milioane t petrol, 13,7 miliarde m^3 de gaz, 34,7 miliarde kWh energie electrică şi 5,3 milioane t de ciment mai mult decît în anul 1960.

În cursul anului 1961 s-a depus un efort susţinut pentru dezvoltarea şi aplicarea tehnicii noi şi a tehnologiilor avansate, pentru extinderea mecanizării complexe şi a automatizării producţiei şi pentru crearea de maşini, mecanisme şi echipamente ultramoderne, care au uşurat sau au înlocuit munca omului. Institutele de cercetări şi de proiectări şi întreprinderile industriale au proiectat şi fabricat pentru diferite ramuri ale economiei naţionale circa 3 000 noi tipuri foarte importante de maşini, de mecanisme şi de dispozitive şi circa 1 000 de noi tipuri de diverse aparate. În acelaşi timp, în anul 1961, în Uniunea Sovietică s-a oprit producţia a aproape 600 tipuri de maşini şi aparate perimate, care au fost înlocuite cu modele mai perfecţionate.

În toate ramurile economiei naţionale inventatorii şi raţionalizatorii au contribuit la dezvoltarea progresului tehnic. În anul 1961, din cele peste patru milioane de propuneri, aproximativ 2 800 000 de invenţii şi proiecte de raţionalizare au fost aplicate în economia naţională a Uniunii Sovietice, fapt care permite realizarea unei economii de peste 1,7 miliarde ruble anual.

Productivitatea muncii a crescut cu peste 4% în raport cu anul 1960, cu toate că ziua de lucru a fost redusă. Dacă se ţine seamă de acest fapt, productivitatea orară a muncii a crescut în anul 1961 cu 11% în comparaţie cu anul 1960. Datorită investiţiilor de stat care în 1961 au fost cu 8% mai mari decît în anul 1960, în cursul anului trecut au fost puse în funcţiune peste 800 de mari întreprinderi noi şi un mare număr de ateliere în întreprinderile existente.

În centralele electrice au fost puse în funcţiune noi capacităţi de peste 7 milioane kW; în siderurgie capacităţi care pot produce peste 2 milioane t fontă, 4,8 milioane t oţel şi 2,9 milioane t laminate.

În industria chimică au fost puse, de asemenea, în funcţiune noi întreprinderi şi noi ateliere în cadrul întreprinderilor existente. În industria de prelucrare a cauciucului, noile uzine de anvelope puse în funcţiune în cursul anului 1961 dispun de o capacitate de producţie de 3,1 milioane anvelope pe an. Pentru extinderea utilizării gazelor naturale şi a petrolului, în cursul anului trecut au fost puse în funcţiune 7 800 km de noi conducte mari.

Volumul total al investiţiilor organizaţiilor de stat şi al cooperativelor (fără a se include investiţiile colhozurilor) a atins anul trecut 32,5 milioane ruble. Pe ramuri industriale, creşterea investiţiilor în raport cu anul 1960 a fost următoarea:

siderurgia şi metalurgia neferoasă	8%;
industria petrolieră şi a gazelor	8%;
construcţia de centrale electrice	7%;
construcţii mecanice	14%;
industria chimică	13%;
industria materialelor de construcţie şi industria construcţiilor	1%;
industria uşoară	18%;
transporturi şi comunicaţii	4%;
agricultura	22%.

În cursul anului trecut, venitul naţional al U.R.S.S. a crescut cu 7% în preţuri comparabile faţă de anul 1960. Salariul mediu al muncitorilor şi funcţionarilor a crescut cu 4% în raport cu anul 1960, cu toată scăderea zilei de lucru.

Reţeaua de institute de cercetări a continuat să se dezvolte şi să se perfecţioneze, la sfîrşitul anului 1961 Uniunea Sovietică dispunînd de 400 000 de cercetători.

Cifrele indicate arată în mod evident că în cursul anului 1961 Uniunea Sovietică a obţinut noi succese în întrecerea economică paşnică cu S.U.A. În timp ce producţia industrială a S.U.A. a crescut cu 1% în 1961 în comparaţie cu anul 1960, producţia U.R.S.S. a crescut cu 9,2%. În aceeaşi perioadă, în U.R.S.S. producţia de oţel a crescut cu 8% în timp ce în S.U.A. a scăzut cu 1,7%, producţia de energie electrică a crescut în U.R.S.S. cu 12%, iar în S.U.A. cu numai 4%, iar în ceea ce priveşte producţia de petrol, aceasta a crescut în U.R.S.S. cu 12% şi în S.U.A. cu numai 2,5%.

În anul care a trecut, U.R.S.S. a produs 78% din producţia americană de oţel, 94% din cea de ciment, 63% din cea de ţesături de bumbac, 131% din cea de ţesături de lînă şi 164% din producţia de zahăr. Conform datelor publicate de Direcţia centrală de statistică de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S., pe ansamblu, producţia industrială sovietică a reprezentat anul trecut peste 60% din producţia industrială a Statelor Unite.

Eficacitatea îngrăşămintelor concentrate cu azot, lichide şi solide

În luna decembrie 1961 a avut loc la Cluj o conferinţă cu aceeaşi temă, prezentată de tov. ing. I. Tablan de la Icechim.

La această conferinţă au participat cadre tehnice şi de specialitate de la Laboratorul de agrochimie al Ministerului Agriculturii şi Silviculturii, cadre tehnice de la Trustul regional Cluj, cadre didactice şi studenţi stagiari de la Institutul agronomic «Dr. Petru Groza», cadre de specialitate de la Facultatea de chimie a Universităţii «Babeş-Bolyai», cadre tehnice de la Staţiunea de cercetări agricole etc.

Conferenţiarul a prezentat rezultatele experimentale agricole obţinute în anul 1961 folosind un tip de carboamoniacat, un tip de amoniacat şi uree.

Carboamoniacatul este obţinut din apă amoniacală, cu adaos de azotat de amoniu necristalizat şi bioxid de carbon rezidual, iar amoniacul este rezultat din soluţii de amoniac şi azotat de amoniu necristalizat, cu adaos de uree; ureea folosită a fost cea industrială, cu 46,6% azot amidic.

În U.R.S.S. şi în alte ţări, folosirea în agricultură a îngrăşămintelor lichide, şi în special a celor cu azot, a trecut de la faza experimentală la aplicarea în producţie pe suprafeţe din ce în ce mai mari. După date din U.R.S.S., la construirea unei fabrici de azot, cu o capacitate de producţie anuală de 100 000 t amoniac, se reduc cheltuielile cu 90 de milioane ruble vechi, iar personalul se reduce cu circa 500 lucrători etc.

Se face economie de muncă la depozitare, transport, manipulare şi încorporare în sol, deoarece un singur tractorist aplică îngrăşămintele lichide pe o suprafaţă de două ori mai mare decît doi lucrători pe un tractor. Cheltuiala de zile-muncă la îngrăşarea suplimentară este de 0,2—0,3 zile-om la ha, pe cînd cu îngrăşăminte solide este de 0,7 zile-om la ha.

Conferenţiarul a arătat experienţele efectuate prin care s-a urmărit eficacitatea îngrăşămintelor lichide cu azot, în comparaţie cu aceea a azotatului de amoniu, prin aplicarea separată cît şi prin prezenţa fosforului şi potasiului.

Experienţele au fost făcute pe diferite tipuri de sol: podzol, brun-roşcat de pădure şi cernoziom castaniu slab carbonatat.

Plantele pe care s-a experimentat au fost porumbul, floarea-soarelui şi cartoful. Faţă de martorul neîngrăşat s-au realizat sporuri de producţie la porumb de 94—142%, la floarea-soarelui de 75—96%, iar la cartofi de 82—90%.

Discuţiile care au urmat au tratat extinderea în agricultură a aplicării îngrăşămintelor lichide. Problemele aplicării mecanizate a acestor îngrăşăminte, precum şi ale depozitării şi transportului lor, au fost pe larg dezbătute în cadrul acestei manifestări.

C. Popescu

Utilizările Dentacrylului în tehnică

Dentacrylul tehnic este o răşină macromoleculară de tipul polimetacrilatului. Produsul este format dintr-o pulbere şi un lichid, reprezentînd o răşină de turnare, care se autoîntăreşte fără intervenţia căldurii din afară, dînd o masă analogă plexiglasului.

Dentacrylul se produce în două sortimente: Dentacryl rapid, care se întăreşte la 20—25°C în circa 30 min, şi Dentacryl ultrarapid, care se întăreşte în circa 20 min.

Dentacrylul este stabil la acţiunea acizilor minerali şi a alcaliilor, precum şi în condiţii de climat tropical. El este imputrescibil şi nu este atacat de termite.

Materialul se poate prelucra prin strunjire, polizare şi găurire la temperaturi care nu trebue să depăşească 80°C.

Dentacrylul se poate colora cu coloranţi organici sau pigmenţi minerali şi poate fi amestecat cu diferiţi agenţi de umplutură, ca oxid de zinc, grafit, caolin, făină de porţelan etc. în proporţii pînă la 1 : 1.

Dentacrylul se poate turna în forme de metal, sticlă, porţelan, hîrtie, ghips sau răşini epoxidice. Principalele caracteristici fizico-mecanice ale Dentacrylului sînt următoarele:

- rezistenţă la încovoiere minimum 600 kg/cm²;
- rezistenţă la tracţiune minimum 200 kg/cm²;
- rezistenţă la compresiune minimum 800 kg/cm²;
- stabilitate termică —60 pînă la +80°C;
- rezistenţă la penetraţie electrică minimum 39 kV/mm;
- capacitatea de absorbţie a apei 0,46%.

Datorită caracteristicilor sale mecanice şi electrice favorabile şi prelucrării simple, Dentacrylul şi-a găsit numeroase aplicaţii în tehnică.

Astfel, în industria constructoare de maşini, Dentacrylul serveşte la turnarea unor instrumente de tăiat, a unor şabloane şi matriţe de copiat, la confecţionarea de bolţuri, ştanţe etc.

Umplut cu grafit, Dentacrylul serveşte la confecţionarea unor lagăre pentru viteze mici de alunecare şi solicitări medii. Dentacrylul se utilizează în instalaţiile electrice de înaltă tensiune pentru turnarea bornelor la cabluri şi a cuplajelor de 1, 6, 10 şi 22 kV, iar în tehnica curenţilor de tensiune joasă pentru turnarea bobinelor de stator, a comutatoarelor, a carcaselor pentru aparate de măsură, a pieselor pentru instalaţii de telecomunicaţii etc. Alte aplicaţii ale Dentacrylului: ca material de formare în industria porţelanului, ca material de construcţie a diferitelor maşini din industria textilă, alimentară şi de bunuri de consum, ca material de turnare a plachetelor şi reliefurilor pentru transpunerea pantografică a gravurilor pe metal etc.

Domeniile de utilizare din ce în ce mai variate ale Dentacrylului, ca şi economiile importante de metal realizate prin aplicarea lui sînt factorii determinanţi care asigură eficacitatea economică a acestui nou produs.

Informaţii mai ample asupra produsului se pot obţine prin Agenţia Economică a Republicii Socialiste Cehoslovace, Bucureşti, str. Oţetari nr. 3, telefon 11.61.51—55.

Realizări recente în industria materialelor plastice în U.R.S.S.

Au fost obţinute rezultate importante în domeniul poliamidelor. Astfel a fost sintetizat un policondensat din ε-caprolactamă şi tiocianat de amoniu în prezenţă de clorură de zinc, care se prezintă sub forma unui lichid vîscos, transparent şi care este întrebuinţat la prepararea răşinilor politiocianat-epoxilice, a adezivilor şi în industria lacurilor. Policondensatul se obţine în mediu de acid clorhidric, la 20°C, cu un randament de 85%.

★

S-au obţinut poliamide colorate prin condensarea unor grupe aminice libere ca de exemplu safraninâ, crisoidină, fuxină, Brun bazic 2K etc. în catena poliamidei. Rezultate similare au fost obţinute prin folosirea acizilor azobenzen-dicarboxilici.

Poliamide colorate au fost obţinute, de asemenea, şi prin policondensarea caprolactamei în prezenţa unui policondensat din acid sebacic, hexametilendiamină şi safraninâ. Intensitatea colorafiei, punctul de topire, viscozitatea soluţiilor etc. pot fi ajustate prin variaţia proporţiilor materiilor prime.

★

Au fost cercetate condiţiile formării poliamidelor aromatice. Avînd în vedere că policondensarea în topitură nu poate fi realizată din cauza punctelor de topire înalte, s-au obţinut poliamide prin condensarea interfacială a diaminelor aromatice cu acizii aromatici bibazici. Rezultatele cele mai bune au fost obţinute la un *p*H iniţial mai mic de 7,0 la faza apoasă. Se crede că prin menţinerea constantă a *p*H-ului randamentul şi gradul de policondensare cresc. Randamentul scade la un *p*H acid.

Răşinile poliformaldehidice au fost obţinute pe scară semiindustrială. Drept materie primă se întrebuinţează formaldehidă din gaz metan.

Au fost sintetizate produse macromoleculare noi cu un conţinut în fosfor, din fosfinite ciclice. Aceste produse au fost sintetizate din aril-diciclofosfine şi 1,3-glicoli în prezenţă de trietilamină, care serveşte ca acceptor pentru acidul clorhidric. Fenilfosfinitele obţinute se polimerizează prin încălzire sub presiune, într-o atmosferă de azot, în prezenţă de iodură de metil (0,001—0,1 mol/mol fosfinit). Se formează polifosfonate, cu greutate moleculară între 270 şi 3 200.

★

Prin polimerizarea izoprenului cu ajutorul compuşilor organo-magnezieni, la 80—90°C, au fost obţinute cauciucuri poliizoprenice complet solubile în benzen. Prin polimerizarea izoprenului şi a butadienei în prezenţă de catalizatori de Cr_2O_3 s-au obţinut polimeri cu configuraţie trans 100%.

★

A fost obţinut vinil-ciclohexan prin piroliza ciclohexil-etil-acetatului la 500°C. Prin polimerizarea acestuia cu ajutorul unui catalizator Al_2O_3—SiO_2, activat cu Cr_2O_3 la temperatura de 80°C, s-a obţinut un compus alb, solubil în dizolvanţi organici, avînd un p.t. = 325°C.

★

S-a obţinut o nouă clasă de compuşi macromoleculari poliester-acrilaţi care formează — în funcţie de componenţa poliesterică — răşini tari sau plastice avînd proprietăţi electroizolante excelente, care sînt rezistente la uleiuri minerale, lubrifianţi şi la dizolvanţi organici, precum şi la şocuri termice.

Prin copolimerizarea acetatului de vinil cu alţi esteri vinilici cu metilol-crotonamidă şi prin saponificarea ulterioară a polimerilor rezultă produse macromoleculare adecvate pentru obţinerea fibrelor sintetice hidrofobe, cu rezistenţe mecanice bune, care pot fi uşor vopsite. Fibrele obţinute în mod obişnuit devin insolubile şi infuzibile printr-un tratament termic datorită reticulării, care are loc prin reacţia între grupele metilolice sau între cele metilolice şi cele amidice.

informații economice

Aspecte tehnico-economice în fabricarea nitrilului acrilic

A. S. Banciu

La Uzina de fibre și fire sintetice Săvinești, după ce s-a pus la punct fabricarea relonului — fibră pe bază de policaprolactamă —, s-a trecut la fabricarea unui nou tip de fibră sintetică, un polimer al nitrilului acrilic. Deoarece bogăția de materii prime a patriei noastre dă posibilitatea obținerii nitrilului acrilic pornind atît de la acetilena din gaz metan, cît și de la etilena sau propilena care se obțin din gazele de cracare ale industriei noastre petrolifere, se prezintă în cele ce urmează — după datele din literatură — aspectele tehnico-economice ale celor patru procedee industriale de fabricare a nitrilului acrilic.

I. Aspecte generale

Nitrilul acrilic (sau cianura de vinil) cu formula chimică $CH_2=CH-CN$ a fost preparat pentru prima dată de Ch. Moureu (1863—1929) în anul 1893, prin deshidratarea — sub acțiunea pentaoxidului de fosfor — a etilencianhidrinei și apoi a acrilamidei, după reacțiile:

$$CH_2(OH)-CH_2-CN \xrightarrow[(-H_2O)]{} CH_2=CH-CN + H_2O \quad (a)$$

sau

$$CH_2=CH-CONH_2 \xrightarrow[(-H_2O)]{} CH_2=CH-CN + H_2O \quad (b)$$

Nitrilul acrilic este un lichid incolor cu miros puțin dulceag, care are p.t. = — 84°C, iar p.f. = 77,3°C. De la descoperirea acestui produs și pînă în anul 1927 — cînd studiul a fost reluat — nu s-a mai ocupat nici un cercetător de nitrilul acrilic. Între anii 1936 și 1940, nitrilul acrilic a găsit o primă și importantă utilizare în industria cauciucurilor sintetice, care era atunci la începutul dezvoltării sale. Așa cum din butadienă cu stiren se obține, prin copolimerizare, un cauciuc butadien-stirenic (SKS în U.R.S.S. sau BUNA-S în Germania), de la butadienă cu nitril acrilic s-a realizat un nou tip de cauciuc — cauciucul nitril —, cu proprietăți superioare în ceea ce privește rezistența deosebită pe care o prezintă față de uleiuri, fapt care a determinat utilizarea sa în automobilism și aviație. Utilizările sale s-au extins repede, cu tot costul său ridicat. Noul tip de cauciuc este numit SKN în U.R.S.S., BUNA-N în Germania și BUTAPREN și PERBUNAN în S.U.A.

După cel de-al doilea război mondial, nitrilul acrilic capătă o nouă și importantă utilizare în fabricarea fibrelor sintetice. Prin polimerizarea nitrilului acrilic se obține un produs cu proprietăți de filare, care a pus bazele unei noi categorii de fibre sintetice, cele polinitrilacrilice. Nitrilul acrilic se poate copolimeriza și cu alți monomeri (clorura de vinil, acetatul de vinil etc.), și din această cauză gama de fibre pe bază de nitril acrilic s-a lărgit foarte repede. Astăzi aceste fire și fibre se întrebuințează, datorită calității lor, în fabricarea unei serii de produse textile, și în special în domeniul tricotajelor, covoarelor, pledurilor etc.

Nitrilul acrilic este utilizat și la fabricarea elastomerilor, iar datorită marii sale reactivități chimice — determinată de conjugarea dublei legături de la radicalul vinil cu tripla legătură de la radicalul cian — se întrebuințează și la o serie de reacții de cianetilare cu importante aplicații în sinteza unor produse chimice și farmaceutice. Astfel, nitrilul acrilic se întrebuințează în sinteza acidului pantotenic (la prepararea β-alaninei), iar P r e o b r a j e n s k i l-a aplicat cu bune rezultate la obținerea componentei pirimidinice în sinteza vitaminei B_1.

Nitrilul acrilic este un produs toxic; de 30 de ori mai puțin toxic decît acidul cianhidric, dar de 2—3 ori mai toxic decît oxidul de etilenă.

II. Baza de materii prime

Primul procedeu pentru fabricarea nitrilului acrilic care s-a aplicat industrial a fost cel realizat în laborator, la descoperirea sa din etilencianhidrină. Etilencianhidrina se fabrică din oxid de etilenă, iar acesta se obține din etilenă; așadar materiile prime de bază pentru acest procedeu sînt: etilena și acidul cianhidric.

Fabricarea din acetaldehidă și acid cianhidric este al doilea procedeu de obținere a nitrilului acrilic. Pentru a deveni rentabil, procedeul necesită acetaldehidă ieftină. Acetaldehida fabricată din acetilenă nu este indicată pentru această utilizare, deoarece — în cazul disponibilului de acetilenă — se poate porni direct de la aceasta, printr-un alt procedeu, menționat în continuare, fără să mai fie necesară introducerea unei trepte suplimentare.

Procedeul de fabricare a nitrilului acrilic din acetaldehidă devine rentabil numai în cazul rar, cînd acetaldehida s-ar putea fabrica din etilenă, disponibilă la un preț foarte scăzut.

Crescînd cerințele de nitril acrilic s-au studiat, și mai tîrziu s-au realizat, și alte procedee de fabricație, și în special cel bazat pe acetilenă și acid cianhidric. În prezent, atît acetilena cît și acidul cianhidric se pot produce din gaz metan, deci ca bază de materii prime nu trebuie considerată acetilena, ci gazul metan. Țările care posedă această bogăție naturală — între care și patria noastră — au deci o situație mai avantajoasă față de țările care folosesc la fabricarea acetilenei carbidul. Menționăm că acetilena din gaz metan revine, în multe țări, la un preț de cost mai scăzut față de cea rezultată din carbid (uneori cu o treime).

În afară de aceste trei procedee, care folosesc ca materii prime acetilenă sau etilenă și acid cianhidric, în ultimii ani a apărut un nou procedeu, care folosește materii prime și mai ieftine: propilenă și amoniac, și care după datele din literatură este și mai economic decît celelalte. Conform acestui ultim procedeu se evită folosirea acidului cianhidric, produs extrem de toxic, care este înlocuit cu amoniacul, al cărui preț de cost este de trei ori mai redus.

Rezultă deci că baza de materii prime pentru fabricarea nitrilului acrilic este destul de variată, putîndu-se întrebuința acetilenă din carbid sau din gaz metan, cît și etilenă sau propilenă rezultate din gazele de cracare ale industriei petrolifere.

III. Procedeele de fabricare a nitrilului acrilic

1. DIN OXID DE ETILENĂ ȘI ACID CIANHIDRIC

Conform acestui procedeu se pornește de fapt, după cum s-a arătat, de la etilenă, care în prima fază este oxidată la oxid de etilenă, la care se adiționează acid cianhidric pentru a da etilencianhidrina (nitrilul β-hidroxipropionic), iar prin deshidratarea acesteia se ajunge, în final, la nitrilul acrilic.

Transformările chimice principale care au loc în acest procedeu sînt următoarele:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[65\%]{O_2} CH_2-CH_2 \xrightarrow[95\%]{HCN} CH_2-CH_2-CN \xrightarrow[85\%]{(-H_2O)} CH_2=CH-CN + H_2O$$

(O; OH)

Procedeul are deci trei faze de reacție și un randament final de numai 52% (față de etilena întrebuințată).

Din 1 000 kg oxid de etilenă rezultă aproximativ 785 kg nitril acrilic cu o puritate de 99%.

Etilencianhidrina este purificată prin distilare în vid, iar deshidratarea ei se efectuează cu ajutorul unui catalizator pe bază de alumină activată. Reacția poate avea loc atît în faza vapori — la 250—350°C, chiar la presiunea atmosferică — cît și în faza lichidă.

Deshidratarea etilencianhidrinei se face ușor, fiind un compus stabil, care nu se descompune prin încălzire pînă la temperatura de deshidratare.

Produsele de reacţie se condensează şi se trec într-un decantor în care se separă şi se îndepărtează apa. Nitrilul acrilic brut este apoi trecut într-o coloană de fracţionare, de unde iese cu o puritate de 99%. Fracţiunile grele sînt eliminate pe la capătul coloanei şi sînt trimise din nou în coloana cu etilencianhidrină.

Acest proces tehnologic are trei faze, care însă nu prezintă dificultăţi tehnologice. Avantajele economice ale acestui procedeu sînt determinate de costul redus al materiilor prime, iar dezavantajele constau, în primul rînd, în randamentul final scăzut (52%).

2. DIN ACETALDEHIDĂ ŞI ACID CIANHIDRIC

După acest procedeu se porneşte, de obicei, de la etilenă, însă, spre deosebire de procedeul precedent, etilena se oxidează la acetaldehidă, care apoi reacţionează cu acidul cianhidric, rezultînd nitrilul α-hidroxipropionic (nitrilul acidului lactic), prin a cărui deshidratare rezultă nitrilul acrilic.

Este cunoscut că nitrilul acidului lactic este izomer cu nitrilul β-hidroxipropionic, care se obţine după procedeul din oxid de etilenă.

Aşadar, cele trei reacţii de bază sînt:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[(90-95\%)]{O_2} CH_3-CH.O \xrightarrow[(99\%)]{+HCN}$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CN \xrightarrow[(90\%)]{(-H_2O)} CH_2=CH-CN + H_2O$$

Randamentele parţiale obţinute sînt mult mai bune decît în cazul primului procedeu, iar randamentul final este de 82% faţă de numai 52% în procedeul anterior.

O dificultate deosebită a acestui procedeu a fost faza de deshidratare a nitrilului α-hidroxipropionic, care este un compus instabil şi care înainte de temperatura de deshidratare se redescompune în aldehidă acetică şi acid cianhidric:

$$CH_3-CH(OH)-CN \longrightarrow CH_3-CH\cdot O + HCN$$

Pentru efectuarea deshidratării acestui nitril al acidului lactic trebuia folosită o cale indirectă şi greoaie, şi anume: acetilarea cu anhidridă acetică pentru obţinerea acetalului respectiv, care se descompune apoi în nitril acrilic şi acid acetic. Această dificultate prohibitivă din punct de vedere economic, a fost înlăturată prin realizările lui A. W o l f r a m, care, pulverizînd un amestec de nitril lactic cu acid fosforic (80%) într-un cuptor la 600°C, a realizat deshidratarea acestuia la nitril acrilic şi a creat astfel posibilitatea aplicării industriale a acestui procedeu.

Cantităţile de acetaldehidă şi acid cianhidric sînt echimoleculare şi reacţia se desfăşoară cu uşurinţă, la numai 10—20°C, iar concentraţia produsului în nitril lactic este de 97—100%.

Un rol important în tehnologia acestui procedeu îl are sistemul de reacţie. În camera de combustie se produc gaze de ardere care, după ce ajung la temperatura de 1 200°C, sînt conduse în coloana de reacţie, introducîndu-se în acelaşi timp, prin pulverizare, amestecul de nitril lactic şi acid fosforic în proporţie de 2:1. Injectarea amestecului produce scăderea temperaturii la circa 600—700°C; răcirea se continuă apoi pînă la 50°C, temperatură la care se face separarea gazelor de acidul fosforic.

Gazul rezultat conţine în mare majoritate oxid de carbon şi aproximativ 6% nitril acrilic, 2% acid cianhidric şi 2% acetaldehidă. Prins în soluţie apoasă, nitrilul acrilic se separă prin distilare.

Pentru fabricarea unei tone de nitril acrilic după acest procedeu se consumă 630 kg etilenă şi 560 kg acid cianhidric.

Ţinînd seamă de costul investiţiilor şi al materiilor prime, procedeul acesta prezintă indici economici superiori procedeului precedent.

3. DIN ACETILENĂ ŞI ACID CIANHIDRIC

Acest procedeu constă dintr-o singură fază şi are la bază o reacţie chimică de adiţie, aparent extrem de simplă:

$$C_2H_2 + HCN \xrightarrow[80\%]{} CH_2=CH-CN$$

Procedeul a fost aplicat industrial şi a ajuns în scurtă vreme la o pondere de două ori mai mare faţă de nitrilul acrilic fabricat pe bază de etilenă.

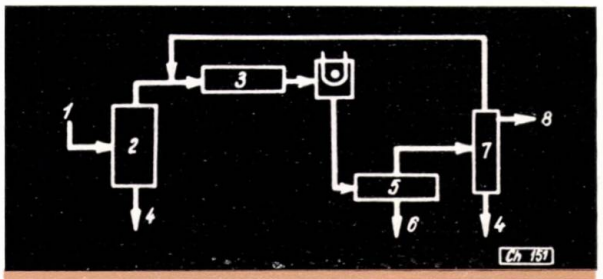


Fig. 1. Schema fabricării nitrilului acrilic din etilencianhidrină: *1* — etilencianhidrină; *2* — coloană de vid; *3* — reactor; *4* — reziduuri; *5* — decantor; *6* — apă; *7* — coloană de fracţionare; *8* — nitril acrilic.

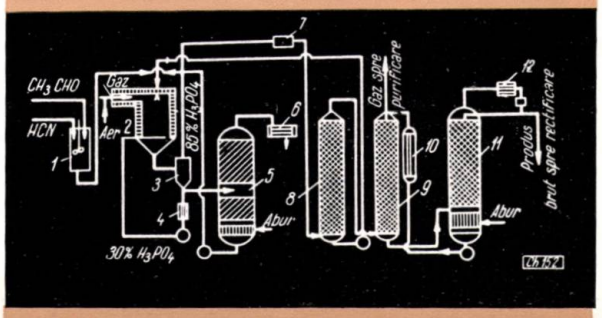


Fig. 2. Schema obţinerii nitrilului acrilic din acetaldehidă şi acid cianhidric: *1* — reactor pentru obţinerea nitrilului acidului α-oxipropionic; *2* — cuptor pentru deshidratare; *3* — separator; *4* — refrigerent; *5* — aparat de concentrare prin evaporare; *6* — condensator; *7* — spălător; *8* — aparat de recombinare; *9* — spălător; *10* — refrigerent; *11* — coloană de evaporare; *12* — condensator.

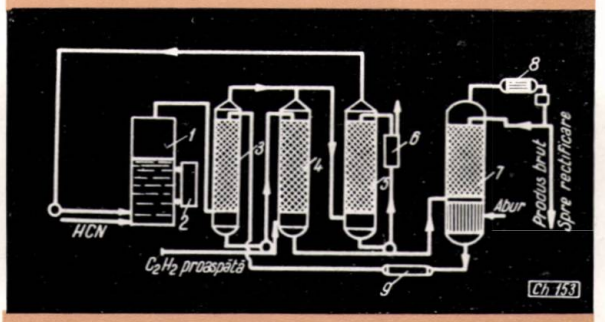


Fig. 3. Schema de obţinere a nitrilului acrilic din acetilenă şi acid cianhidric: *1* — coloana de reacţie; *2* — regenerarea catalizatorului; *3* — coloana de spălare; *4* — eliminarea divinilacetilenei; *5* — purificarea acetilenei cu ulei; *6* — regenerarea uleiului; *7* — coloana de concentrare prin evaporare; *8* — condensator; *9* — refrigerent.

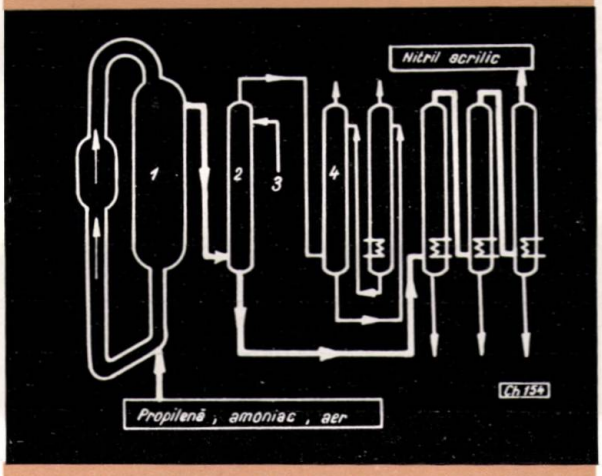


Fig. 4. Schema fabricării nitrilului acrilic din propilenă şi amoniac: *1* — reactor; *2* — scruber; *3* — apă; *4* — absorber; *5* — nitril acrilic.

Reacţia dintre acetilenă şi acid cianhidric se petrece într-o soluţie catalitică apoasă de clorură cuproasă în concentraţie de 26% (amestecată cu clorură de potasiu sau de amoniu şi puţin acid clorhidric concentrat). Raportul acetilenă/acid clorhidric variază între 10:1 şi 6:1. Reacţia de adiţie are loc la temperatura de 70°C şi chiar la presiune atmosferică, într-un reactor cilindric căptuşit cu cauciuc, în care se găseşte catalizatorul lichid menţionat. Acetilena nereacţionată se separă şi se recirculă.

Acest procedeu, care pare extrem de simplu, are însă şi un neajuns. În afară de reacţia principală din care rezultă nitrilul acrilic, mai au loc şi o serie de reacţii secundare cu formarea unor produse nedorite, a căror separare a fost greoaie şi costisitoare, iar randamentul scade în final la aproximativ 80% în greutate.

Astfel, în gazele de reacţie apar, datorită reacţiilor secundare: acetaldehidă (4%), 1-cian-butadienă-1,3 (4%), cianhidrina acetaldehidei (2%), acid cianhidric (1,2%), divinilacetilenă (0,5%) şi vinilacetilenă (2,5—6%). Prezenţa derivaţilor butadienei constituie o dificultate, avînd o tendinţă spontană de polimerizare, care provoacă înfundarea coloanei de stripare. Prezenţa acidului cianhidric în produsul final opreşte polimerizarea nitrilului acrilic. Avînd în vedere că nitrilul acrilic întrebuinţat la fabricarea fibrelor sintetice trebuie să fie de o puritate deosebită, toate produsele secundare trebuie să fie separate şi îndepărtate. Astfel, nitrilul acrilic nu poate conţine mai mult de 5 p.p.m. divinilacetilenă şi 250 p.p.m. metil-vinilacetilenă. Unele patente arată posibilitatea îndepărtării vinil- şi divinilacetilenei din soluţie, înainte de distilarea nitrilului acrilic. Soluţia finală conţine aproximativ 1,5—3% nitril acrilic, care prin distilare se concentrează la 80%, iar prin purificare ulterioară ajunge la 99,9% puritate. În prezent, dificultăţile acestea au fost, în cea mai mare parte, înlăturate.

Din acetilenă şi acid cianhidric se poate obţine nitril acrilic şi în faza vapori, trecînd amestectul de acetilenă şi vapori de acid cianhidric, la temperatura de 400—500°C, peste un catalizator solid pe bază de cianură de sodiu (sau bariu) depusă pe alumină sau mangal. Din cauza randamentelor mici obţinute, această variantă nu a căpătat o dezvoltare industrială.

Analiza consumurilor specifice ale acestui procedeu arată că pentru fabricarea a 1 000 kg nitril acrilic se consumă 740 kg acetilenă şi 620 kg acid cianhidric.

4. DIN PROPILENĂ ŞI AMONIAC

Procedeul acesta a fost realizat industrial în anul 1960 şi, după cum este arătat de societatea beneficiară, prezintă avantaje economice deosebite. Faptul că acest procedeu a fost aplicat atît de greu în producţia industrială se datoreşte numeroaselor încercări care s-au făcut, la început, pentru realizarea nitrilului acrilic conform reacţiei:

$$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 \longrightarrow CH_2=CH-CN + 3H_2,$$

care prezintă multe dificultăţi şi un randament mult prea scăzut pentru a deveni rentabil din punct de vedere economic. S-a încercat apoi o metodă mai lungă: propilena se oxidează în prima fază la acroleină, din care după tratare cu amoniac rezultă în final nitril acrilic. Nici această metodă nu a putut fi aplicată industrial.

Reuşita acestui procedeu s-a realizat pe baza reacţiei:

$$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 + 3/2\,O_2 \longrightarrow CH_2=CH-CN+3HO,$$

introducîndu-se în reacţie şi oxigen (sau aer), care se combină cu hidrogenul disponibil, dînd apă şi uşurînd astfel realizarea reacţiei.

Această reacţie are loc la temperatura de 482°C şi la o presiune de sub 3 at, iar timpul de reacţie este de numai cîteva secunde.

Conform datelor din literatura de specialitate, avantajele acestui procedeu sînt:

a) Nu se mai foloseşte acid cianhidric, extrem de toxic şi mai scump, ci amoniac, care are rolul de a da moleculei de propilenă atomul de azot de care are nevoie pentru a se putea realiza molecula de nitril acrilic.

b) În loc de acetilenă sau etilenă se întrebuinţează propilenă, care este în prezent mai ieftină decît etilena, foarte solicitată în alte sectoare şi, de asemenea, mai ieftină decît acetilena.

Tabela 1

COMPARAREA COSTURILOR PENTRU FABRICAREA UNEI TONE DE NITRIL ACRILIC PRIN DIFERITE PROCEDEE (ÎN RUBLE NOI)

Elementele preţului de cost	U/M	Oxid de etilenă şi acid cianhidric		Acetaldehidă (din etilenă) şi acid cianhidric		Acetilenă (din gaz metan) şi acid cianhidric		Propilenă şi amoniac	
		Cantitate	Valoare totală	Cantitate	Valoare totală	Cantitate	Valoare totală	Cantitate	Valoare totală
Materii prime:									
Etilenă	kg	1 150	115	630	63	—	—	—	—
Acetilenă	kg	—	—	—	—	740	133	—	—
Acid cianhidric	kg	620	150	560	134	620	150	—	—
Propilenă	kg	—	—	—	—	—	—	900	60
Amoniac	kg	—	—	—	—	—	—	400	35
Costul total al materiilor prime	rb	—	265	—	197	—	283	—	95
Utilităţi:									
Aer	m³	13 200	—	5 600	—	6 200	—	3 500	—
Oxigen	m³	—	—	500	—	—	—	—	—
Energie electrică	kWh	880	—	990	—	2 100	—	500	—
Abur	t	17,4	—	11,0	—	22,9	—	10,0	—
Preţ de cost final:	ruble	—	410	—	327	—	368	—	184
	indici	—	100	—	80	—	90	—	45
Participaţia materiilor prime la costul final	%	—	65	—	60	—	77	—	51
Preţ de vînzare	ruble	—	455	—	455	—	455	—	455

Calculele s-au făcut pe baza consumurilor specifice indicate în Himiceskie volokna nr. 3, 1961, *transformîndu-se dolarii S.U.A. în ruble noi, la cursul* 1 $ = 0,90 ruble, *şi astfel s-au avut în vedere următoarele preţuri (rotunjite):*

— *acid cianhidric* 240 rb/t — *propilenă* 67 rb/t — *amoniac* 88 rb/t
— *etilenă* 100 rb/t — *acetilenă* 180 rb/t

c) Procedeul are la bază o singură fază de reacţie, ca şi cel din acetilenă şi acid cianhidric.

d) Materiile prime sînt uşor accesibile în ţările care posedă zăcăminte petrolifere sau instalaţii de prelucrare a petrolului.

e) Nu este nevoie să se utilizeze propilenă curată, ci se poate lucra, cu bune rezultate, chiar cu un amestec gazos, în care propilena poate să varieze între 40 şi 90%, şi care poate să conţină şi hidrocarburi inferioare. Nici prezenţa etilenei nu influenţează negativ reacţia. Este însă necesar, în acest caz, ca gazul de alimentare să nu conţină compuşi de sulf (hidrogen sulfurat), deoarece aceştia otrăvesc catalizatorul; de asemenea, nu sînt admise hidrocarburi superioare care ar mări numărul de reacţii secundare.

Printre produsele care rezultă din reacţiile secundare, unele sînt valoroase: acetonitrilul şi acidul cianhidric; cantităţile mari de oxid şi bioxid de carbon nu deranjează. Acidul cianhidric rezultat ca produs secundar se separă şi se foloseşte în procesele de prelucrare următoare.

Produsul principal, nitrilul acrilic, este pur, fără vinilacetilenă, divinilacetilenă, cianobutadienă şi alte impurităţi supărătoare şi corespunde deci calităţii cerute pentru polimerizare, filare, vopsire etc.

Pentru fabricarea unei tone de nitril acrilic sînt necesare 900 kg de propilenă şi 400 kg amoniac. Acest procedeu consumă puţină energie electrică şi apă, iar necesarul de abur se poate acoperi din excesul de căldură al procedeului.

IV. Aspecte economice

Conform celor patru procedee de fabricare a nitrilului acrilic, se folosesc o hidrocarbură nesaturată (acetilenă, etilenă sau propilenă) şi acid cianhidric — în primele procedee — şi amoniac în ultimul.

În ceea ce priveşte complexitatea procedeelor enumerate, se constată că cele care întrebuinţează etilena sînt cele mai dificile, avînd fiecare cîte trei faze de reacţie, pe cînd în cele în care se foloseşte acetilena sau propilena fabricarea nitrilului acrilic se realizează pe baza unei singure reacţii fundamentale. Acest fapt se reflectă, de altfel, şi în costul investiţiilor: procedeele pe bază de etilenă fiind socotite la indicele 100 (ambele egale), procedeul pe bază de acetilenă reprezintă 80%, iar cel în care se pleacă de la propilenă, 50%.

O situaţie comparativă mai cuprinzătoare este prezentată în tabela 1, la care s-au avut în vedere, în calculele făcute, consumurile specifice şi indicii preţului de cost daţi de literatura sovietică [1].

La capitolul materiilor prime se constată că valoarea acestora reprezintă, la procedeul propilenă, o treime din cele pe bază de acetilenă sau etilenă, iar preţul de cost care rezultă prin folosirea propilenei ar reveni la aproximativ jumătate din costul nitrilului acrilic fabricat prin celelalte procedee.

La procedeul cu acetilenă, materiile prime reprezintă, faţă de costul final al nitrilului acrilic, mai mult de trei sferturi, ceea ce dovedeşte şi simplitatea procedeului; la procedeele pe bază de etilenă, ele reprezintă aproximativ două treimi, iar la procedeul pe bază de propilenă — numai jumătate.

Menţionăm că la preţul de cost al procedeului care foloseşte acetilena s-a ţinut seamă de preţul acetilenei fabricate din gaz metan (180 rb/t), care este, în general, mai scăzut decît cel din carbid.

Prezentarea celor trei costuri principale — materii prime, produs finit şi preţ de vînzare — în producţia de nitril acrilic se redă comparativ şi în figura 5.

În prezent nitrilul acrilic este fabricat industrial în 15 ţări, iar producţia mondială a depăşit 300 000 t/an şi este în continuă creştere. La fabricarea cauciucului nitril se folosesc aproximativ 15% din producţie, iar mai mult de trei sferturi se consumă la fabricarea fibrelor sintetice. Diferenţa se întrebuinţează la fabricarea elastomerilor, a diferitelor răşini şi în sinteze organice.

Capacităţile de producţie ale instalaţiilor pentru fabricarea nitrilului acrilic sînt extrem de diferite. La fabricile care întrebuinţează acetilena, capacitatea variază pe o scară foarte largă, de la 4 500 la 45 000 t/an. Procedeul cu oxid de etilenă foloseşte capacităţi mari (30 000 t/an), iar prin procedeul pe bază de propilenă şi amoniac este în funcţiune o singură uzină (SOHIO) cu 20 000 t/an, iar în Japonia sînt în construcţie alte două, de 5 000 şi 7 000 t/an, pe baza aceluiaşi brevet.

Investiţia specifică diferă de la o ţară la alta, de la un procedeu la altul şi, în cadrul aceluiaşi procedeu, în funcţie de capacitatea de prelucrare. Astfel, uzina de nitril acrilic a societăţii SOHIO, pe bază de propilenă, cu capacitatea de 20 000 t/an, a costat — după afirmaţiile societăţii — 7,2 milioane ruble noi (8 mil. dolari), ceea ce revine la o investiţie specifică de 360 rb/t, faţă de peste 750 rb/t, cît revenea la instalaţiile mai vechi prin procedeul pe bază de acetilenă.

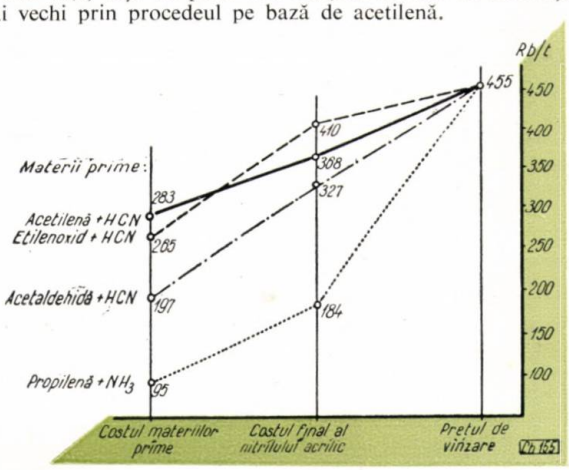


Fig. 5. Costul nitrilului acrilic fabricat din materii prime diferite (în ruble noi/t).

Preţul nitrilului acrilic s-a menţinut, între anii 1952 şi 1959, aproape constant, la 920 rb/t, dar în 1960 a scăzut la 630 rb/t, iar în anul 1961 a ajuns la 455 rb/t. Spre sfîrşitul anului 1961, probabil ca urmare a intrării în funcţiune a noilor capacităţi pe baza procedeului cu propilenă, unele fabrici au început să ofere nitril acrilic chiar la preţul de 300 rb/t.

Fibrele sintetice fabricate pe bază de nitril acrilic sînt extrem de răspîndite, sub diferite denumiri comerciale. Menţionăm cîteva mai importante şi observăm că aproape toate se fabrică nu din nitril acrilic curat, ci din amestec cu clorură de vinil, acetat de vinil etc., însă în toate nitrilul acrilic reprezintă ponderea cea mai mare. Fibra sintetică polinitrilacrilică, fabricată la noi în ţară la Uzina de fibre şi fire sintetice Săvineşti, este produsă în U.R.S.S. sub numele de Nitron şi Nitrilon; în R. D. Germană — sub numele de Wolacryl şi Wolcrylon; în R. P. Polonă — sub numele de Anilana; în S.U.A. — Orlon, Acrilan, Zefran, Dynel; în Anglia — Acrilan şi Courtelle;

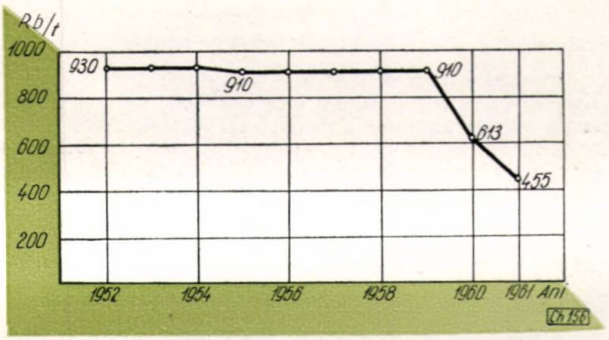


Fig. 6. Evoluţia preţului nitrilului acrilic (în ruble noi/t).

în Japonia — Exlan şi Nitlon; în R. F. Germană — Dolan şi Dralon; în Franţa — Crylon; în Italia — Forilon etc.

În tabela 2 sînt centralizate principalele avantaje şi dezavantaje ale celor patru procedee menţionate.

La noi în ţară, pentru anul 1965 este prevăzută o producţie totală de 13 000 t fibre sintetice, din care 10 000 t polinitrilacrilice. Fabricarea acestora la Săvineşti, pe baza acetilenei din gaz metan, este avantajoasă, iar în viitor, dacă se va pune problema extinderii şi mai mult a acestei producţii, se va lua în considerare şi procedeul propilenă-amoniac, care la noi în ţară pare să aibă condiţii favorabile de industrializare, avînd în vedere baza petroliferă pentru furnizarea propilenei şi

Tabela 2

Procedeul	Avantaje	Dezavantaje	Observaţii
Oxid de etilenă şi acid cianhidric	– numai dacă se întrebuinţează etilenă foarte ieftină	– procedeu greoi, avînd trei faze – costuri mari de investiţie – randament mic, numai 52%	
Acetaldehidă şi acid cianhidric	– dacă se întrebuinţează etilenă ieftină – randament final destul de bun (82%)	– trei faze de reacţie – costuri ridicate de investiţie	procedeul devine economic dacă etilena folosită are preţ scăzut
Acetilenă şi acid cianhidric	– o singură fază; – dacă este disponibilă acetilenă ieftină	– apar produse secundare a căror îndepărtare este dificilă – investiţii mai ridicate	procedeul este rentabil dacă se foloseşte gaz metan, din care se fabrică atît acetilena cît şi acidul cianhidric. (Situaţia de la Săvineşti)
Propilenă şi amoniac	– materii prime mai ieftine – procedeu simplu – separarea nitrilului acrilic este uşoară – se poate utiliza în loc de propilenă un amestec al propilenei cu alte hidrocarburi inferioare	– fiind încă o singură instalaţie în funcţiune, nu se pot analiza bine toate avantajele şi dezavantajele	procedeu promiţător, dînd nitril acrilic de bună calitate şi la un preţ de cost scăzut

amoniacul ieftin din gaz metan, care şi în prezent costă numai 66% din cît revine pe bază de cărbuni. Este nevoie însă să se construiască şi o fabrică de amoniac lîngă sursa de propilenă.

Bibliografie

1. *** Himiceskie volokna nr. 3, 1961.
2. *** Vestnik tehniceskoi i economiceskoi informaţii, nr. 3, 1960.
3. *** World Petroleum, nr. 1, 1959.
4. Sennewald, H. În: Erdöl und Kohle, nr. 5, 1959.
5. Sherwood, P. În: The industrial Chemist, nr. 7, 1958.
6. *** Erdöl und Kohle, nr. 5, 1960.
7. *** Chem. Technik, nr. 7/8, 1961.
8. *** Chem. Rundschau, nr. 20, 15/10, 1957.
9. *** Chem. Eng., nr. 9, 1961.
10. *** Chem. Eng. News, 17 iulie 1961.
11. *** Chem. Week, 28 ianuarie 1961.
12. Faits-Kayes, W. L. Industrial chemicals, New-York, 1956.

DOCUMENTARE

Anorganică

Schimbători de ioni selectivi, sub formă de cristale

În ultimul timp se folosesc o serie de compuşi anorganici cristalizaţi care pot fi folosiţi ca schimbători de ioni selectivi pentru metale alcaline şi alcalino-pămîntoase. Aceştia sînt: wolframatul de zirconiu, molibdatul de zirconiu, fosfatul de zirconiu, oxihidratul de zirconiu şi fosfomolibdatul de amoniu. Unii dintre ei rezistă la temperaturi de pînă la 300°C şi nu sînt degradaţi de radiaţiile nucleare. De aceea, ei pot fi folosiţi la deionizarea produselor de fisionare şi a apelor reziduale rezultate la reactoarele nucleare. 04–1–021

Obţinerea aliajelor de toriu-aluminiu prin reducere directă

Aliajele de toriu şi aluminiu vor fi folosite drept combustibil nuclear în unele reactoare. S-a elaborat un procedeu pentru prepararea acestor aliaje prin reducerea directă a bioxidului de toriu cu aluminiu metalic. Aliaje cu un conţinut de minimum 20% Th pot fi obţinute cu un randament aproape cantitativ; se pot obţine aliaje cu un conţinut de pînă la 40% Th.

Reacţia are loc la 1 050°C, conform ecuaţiei:

$$ThO_2 + 4/3\ Al \longrightarrow 2/3\ Al_2O_3 + Th,$$

în prezenţa criolitei topite, timp de 30 min.

Viteza de reacţie este relativ independentă de dimensiunile particulelor de ThO_2, însă creşte, prin inducţie, dacă masa de reacţie este agitată.

Ca produs secundar se poate obţine sodiu metalic din criolită. 04–1–022

O nouă metodă de obţinere a bioxidului de titan

Spre desosebire de metodele folosite în prezent, după noul procedeu se lucrează în sistem continuu. Minereul şi soluţiile de acid sulfuric sînt recirculate sub presiune în tuburi cu cămaşă dublă, încălzite cu abur. În prima fază a procesului, aparatul este alimentat cu ilmenit şi cu acid sulfuric diluat, la 152°C şi la presiunea de ~ 22 kg/cm², cînd minereul solubilizează parţial. Prin introducerea bioxidului de sulf, fierul trivalent se transformă în fier bivalent. Pasta rezultată este trecută în concentratoare şi în hidrocicloane, obţinîndu-se un concentrat cu aproximativ 80% TiO_2 şi 5% Fe_2O_3. Solubilizarea completă se realizează în faza următoare; se efectuează apoi hidroliza, cu o soluţie care conţine un amestec prehidrolizat, la 60°C. Prin controlarea atentă a hidrolizei se obţine TiO_2 cu granulaţia potrivită. Urmează apoi filtrarea, uscarea şi finisarea pigmentului, după metodele obişnuite. 04–1–023

Obţinerea plutoniului metalic

În prezent, plutoniul se obţine exclusiv din combustibil nuclear epuizat, care serveşte ca «minereu de plutoniu». Acesta se prelucrează după procedeul «Purex», o metodă de separare prin extracţie cu dizolvant. Ca produs de extracţie se obţine o soluţie diluată de plutoniu în acid azotic, cu un conţinut de uraniu şi alte produse de fisiune nucleară. Plutoniul este prezent sub formă trivalentă, stabilizată cu sulfat de hidroxilamină. Producerea acestei soluţii are loc după cum urmează:

– concentrarea şi purificarea plutoniului prin schimbători de ioni;

— precipitarea plutoniului sub formă de peroxid;
— obținerea fluorurii de plutoniu și reducerea ei la metal.

Coloanele de schimbători de ioni funcționează discontinuu prin absorbție și eluare în contracurent. Soluția care vine de la instalația de extracție cu dizolvanți trece prin coloane pînă la absorbția cantității admisibile de plutoniu. Uraniul și celelalte produse de fisiune sînt îndepărtate din coloane prin spălare cu acid sulfuric diluat. Urmează apoi eluarea ionilor de plutoniu cu o soluție de acid azotic și acid sulfuric. Eluatul se împarte în fracțiuni, după conținutul în plutoniu. Miezul se prelucrează imediat, iar prima fracțiune și cozile se recirculă. Ca rășini schimbătoare de ioni se întrebuințează Dowex 50 W, cu un grad de reticulare de 10—12%. Diametrul coloanelor este de 175—250 mm. Cantitatea maximă de plutoniu absorbită într-o coloană de 175 mm este de 350—775 g, iar într-o coloană de 250 mm, de 750—850 g.

Precipitarea plutoniului are loc, de asemenea, în sistem discontinuu, cu ajutorul apei oxigenate, sub formă de peroxid al plutoniului tetravalent. Precipitatul se filtrează în vid, se spală cu apă oxigenată diluată pentru eliminarea impurităților și se usucă întîi la temperatura camerei și apoi la 55°C, pînă la o umiditate de 0,2 ml H_2O/g Pu.

Peroxidul de plutoniu se fluorurează într-un cuptor cu acid fluorhidric, la 600°C. Tetrafluorura de plutoniu rezultată se reduce cu calciu metalic, într-un creuzet de oxid de magneziu, cu adaos de iod, la temperatura de 1 400°C. Plutoniul topit se separă la partea inferioară a cuptorului. 04—1—024

Agrochimie

Un nou fungicid

Acetatul de *N*-dodecil-guanidină, un produs tensioactiv cationic, este un inhibitor specific al enzimei glucoză-oxidază și ca atare are un efect fungicid puternic:

$$C_{12}H_{25}NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH_2.CH_3COOH$$

Noul fungicid, denumit Melprex, are un efect similar fungicidelor pe bază de mercur și este relativ netoxic pentru mamifere. 04—6—07

Teoria îngrășămintelor și problema recoltelor maxime

Îngrășămintele folosite în prezent în agricultură sînt săruri și, în consecință, conțin anioni și cationi. Acest fapt trebuie luat în considerație la studierea acțiunii îngrășămintelor asupra plantelor. S-a observat de mult că anumite amestecuri de îngrășăminte dau rezultate mai bune decît alte combinații. Se afirmă că cele care dau rezultate mai puțin satisfăcătoare sînt amestecuri dezechilibrate, fără a se putea preciza înțelesul acestei noțiuni. După afirmația autorului, îngrășămintele echilibrate sînt acelea care conțin atîți anioni cu efect de îngrășămînt (ioni NO_3^- și PO_4^{3-}) cîți cationi cu același efect sînt prezenți.

Pe baza încercărilor s-a ajuns la concluzia că un îngrășămînt echilibrat satisface următoarea formulă:

$$4N + 1P + 5K,$$

în care *N* și *P* înseamnă azotat, respectiv, fosfat. 04—6—08

Folosirea carbonatului acid de amoniu în îngrășăminte sintetice

Se recomandă folosirea unui îngrășămînt sintetic pe bază de carbonat acid de amoniu, cu un conținut de 2—5% fosfat de magneziu. Fosfatul de magneziu se întrebuințează fie sub formă de sare anhidră, fie sub formă de trihidrat. Fosfatul de magneziu anhidru se descompune în contact cu carbonatul acid de amoniu, formîndu-se fosfatul dublu de magneziu-amoniu hexahidratat: $MgNH_4PO_4.6H_2O$.

Îngrășămîntul obținut este stabil, deoarece granulele de carbonat acid de amoniu sînt acoperite cu o peliculă subțire de fosfat dublu de magneziu-amoniu.

În mod practic se amestecă 1 000 kg carbonat acid de amoniu — cu un conținut de 17,2% azot și 2,6% umiditate — cu 50 kg fosfat acid de magneziu fin măcinat — cu un conținut de 50,2% P_2O_5. După amestecarea șarjei se adaugă din nou 50 kg fosfat de magneziu și se omogenizează. Produsul rezultat conține 16% azot, 4,7% P_2O_5 și 2,6% MgO și este complet solubil în citrat. 04—6—09

Organică

Obținerea lampantului pentru turboreactoare

Din distilatele de țiței mai grele, puțin valoroase, cu un conținut ridicat de compuși ciclici cu punctele de fierbere situate între 285 și 450°C, a fost obținut, prin metoda denumită izocracare, un combustibil lichid adecvat pentru turbogeneratoare.

Materia primă, amestecată cu un gaz avînd un conținut mare de hidrogen, trece printr-un preîncălzitor și apoi printr-un reactor umplut cu un catalizator de sulfură de nichel. Se lucrează la temperaturi de 257—340°C, la presiune de 86 kg/cm². Gazele care ies din reactor sînt răcite și apoi trecute printr-un separator.

Se obține o fracțiune gazoasă bogată în hidrogen, care se recirculă, o fracțiune lichidă de benzină ușoară (pînă la circa 80°C), o fracțiune între 80 și 202°C, care se întrebuințează la reformare și fracțiunea de lampant, de la 202°C în sus, pînă la temperatura dorită. Randamentul este de aproximativ 20—40%. Această fracțiune are punctul de congelare sub 22°C. 04—2—014

Un nou procedeu pentru obținerea acroleinei

Prin oxidarea catalitică a propilenei cu oxigen a fost obținută direct acroleina. Drept catalizator se folosește oxid de cupru, sub forma unui strat subțire pe pereții reactorului tubular. Temperatura optimă de reacție este de 350—400°C; aceasta este menținută constantă prin imersarea tubului de reacție într-un mediu lichid de transfer de căldură.

La oxidare se întrebuințează un amestec de propilenă-oxigen de 4 : 1 pînă la 5 : 1, la presiunea de 4 at, cu un timp de contact de 0,5 s. Procedeul a fost realizat în fază de instalație-pilot. 04—2—015

Agenți de spălare din produsele de degradare a proteinelor

Deșeurile proteinice dau, prin hidroliză, amestecuri de polipeptide și aminoacizi, care, prin reacție cu di-izocianați, formează uree substituite netimetrice. De exemplu, o soluție de hidrolizat cu un conținut de ~ 50% produse de degradare proteinice reacționează la *p*H = 8,5—9 cu octil-di-izocianatul, dodecil-di-izocianatul și heptadecil-di-izocianatul, formînd lichide galbene, vîscoase, avînd formula chimică:

$$H_3C-(CH_2)_n-NH-CO\cdot-NH-R-COONa,$$

în care *R* reprezintă radicalul de polipeptidă. În cazul cînd se lucrează cu di-izocianați sub formă solidă, aceștia se dizolvă în prealabil în acetonă sau clorbenzen. Aceste produse au un efect de spălare, spumare și înmuiere. 04—2—016

Obținerea ciclohexanonei prin oxidarea ciclohexanului fără catalizator

La fabricarea ciclohexanului, care servește ca produs intermediar, se hidrogenează benzenul brut la 200—240 at și la 260°C, folosindu-se un catalizator compus din sulfură de nichel și sulfură de wolfram ($2NiS-WS_2$). Avantajul este că se poate întrebuința benzen cu un conținut ridicat în sulf. Se obțin randamente de 99% în ciclohexan, care se separă de hidrogenul sulfurat conținut printr-o simplă spălare cu alcalii.

Oxidarea ciclohexanului are loc în fază lichidă, fără nici un catalizator, folosindu-se aer cu un conținut de 5% abur, care trece prin ciclohexan. Ca produse lichide de reacție se formează apă, ciclohexanol, ciclohexanonă, acizi carbonici și esterii lor. Faza organică, împreună cu ciclohexanul nereacționat, se separă, într-un vas, de stratul apos, care se prelucrează separat.

Faza organică se tratează apoi într-un turn de spălare cu o soluție de NaOH 3%, la 60°C. Esterii și lactamele se saponifică, iar acizii se transformă în săruri de sodiu. Apoi se separă, prin distilare fracționată în vid, ciclohexanul, ciclohexanolul și ciclohexanona.

Stratul apos conține, pe lîngă cantități mici de ciclohexanol și ciclohexanonă, circa 20% produse de oxidare, așa-numitul

ului *X*. Acesta din urmă se oxidează cu acid azotic de 60—65%, la 50°C, obținîndu-se acizi dicarboxilici, ca de exemplu acizii adipic, oxalic, glutaric și succinic. Obținerea acizilor monocarboxilici nu este economică.

Ciclohexanona obținută la distilare poate fi întrebuințată direct la sinteza caprolactamei. Ciclohexanolul rezultat ca produs secundar se transformă în ciclohexanonă prin dehidrogenare catalitică cu ajutorul unui catalizator de sulfură de zinc și de fier.

Acest procedeu prezintă o serie de avantaje față de procedeele care folosesc drept materie primă fenol, obținut după metoda cu cumen, și anume:

— se întrebuințează benzen brut, care este ieftin;
— nu este nevoie de propilenă și de clorură de aluminiu;
— se lucrează în mai puține faze;
— se obțin ca produse secundare acizi dicarboxilici valoroși, care pot servi la prepararea plastifianților.

04—2—017

Obținerea acidului maleic prin oxidarea butenelor

Acidul maleic a fost obținut prin oxidarea 1- și 2-butenclor cu aer, în prezența unui catalizator de fosfomolibdat sau de fosfomolibdat-fosfovanadat, pe suport de gel de silice.

Oxidarea a avut loc într-un reactor tubular din oțel inoxidabil, cu 1—2% aer, la 409—424°C. S-au obținut randamente de ~55% acid maleic, adică 27% din randamentul teoretic.

Gelul de silice a fost obținut din silicat de etil. Acesta a dat rezultate mai bune și mai uniforme decît cel preparat din silicat de sodiu. Gelul de silice a fost amestecat cu o soluție apoasă care conține $(NH_4)_6MO_7O_{24}.4H_2O$, NH_4VO_3 și H_3PO_4 85%. Catalizatorul uscat și presat a fost activat la 420°C, timp de 16 ore. 04—2—018

Obținerea α-olefinelor $C_{12}—C_{18}$

Prin procedeul Ziegler modificat au fost obținute, din etilenă, cu un randament de ~ 85%, α-olefine liniare cu catene de $C_{12}—C_{18}$. Procesul tehnologic comportă cinci faze, și anume:

— adiționarea etilenei la trietilaluminiu;
— eliminarea α-olefinei din compusul de alchilaluminiu format și regenerarea trietilaluminiului;
— separarea α-olefinelor cu catene $C_{12}—C_{18}$;
— reacția olefinelor $C_6—C_{10}$ care se formează ca produse secundare cu trietilaluminiul (alchilare);
— recircularea compușilor $C_6—C_{10}$-alchilaluminiu pentru obținerea olefinelor $C_{12}—C_{18}$.

În prima fază se întrebuințează drept catalizator nichel, cobalt sau platină, pentru scindarea compușilor de alchilaluminiu. Randamentul în α-olefine $C_{12}—C_{18}$ se cifrează la ~58%. La fracționarea trietilaluminiului de olefine se întrebuințează ca agent de complexare pentru trietilaluminiu eter bis-clor-etilic (clorex).

α-olefinele sînt produse intermediare foarte importante pentru obținerea agenților de spălare. 04—2—019

Izomerizarea xilenilor

Catalizatorii de tip Ziegler, și anume amestecurile de trietilaluminiu și tetraclorură de titan în proporție de 1 : 1 sau 1 : 4, produc — la încălzire la 250°C timp de 10—30 ore — un amestec de echilibru care conține ~20% izomer orto, 55% izomer meta și 25% izomer para. Timpul de reacție depinde de izomerul care a servit drept materie primă. Ca reacție secundară se formează, prin disproporționare, cantități de la 0 la 19% toluen și mezitilen. 04—2—020

Analitică

Determinarea selectivă a alchilbenzen-sulfonaților în apă

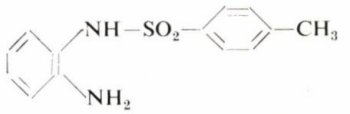
La determinarea alchilbenzen-sulfonaților (ABS) în apă, după metoda colorimetrică cunoscută, cu albastru de metilen, exactitatea metodei este diminuată prin faptul că nu numai ABS, dar și ceilalți detergenți anionici (alcooli grași sulfatați etc.) reacționează cu albastrul de metilen. Prin metoda modificată, descrisă în cele ce urmează, ABS poate fi determinat cantitativ și selectiv, în prezența detergenților de alte tipuri.

Probei de analizat i se adaugă acid crom-sulfuric, la temperatura camerei; se lasă în repaus timp de 15—20 min, apoi, sub răcire cu gheață, se adaugă alcool etilic 96%, pentru reducerea cromului hexavalent în exces, la crom trivalent. Soluția se diluează cu apă, se acidulează cu H_2SO_4 concentrat și se fierbe timp de cel puțin o oră pentru eliminarea ionilor de clor, de azotat etc. și pentru hidroliza sulfaților sau fosfaților organici eventual prezenți. După aceea, soluția se răcește la temperatura camerei și se transvazează într-o pîlnie de separare, unde se adaugă cloroform și o soluție standard de albastru de metilen. După agitare, soluția cloroformică se separă, iar faza apoasă se extrage încă de două ori cu cloroform. Extractul cloroformic spălat se compară, cu ajutorul colorimetrului la 652 mμ, cu o soluție cloroformică standard. La analiza probelor cu un conținut de sub 0,5 p.p.m. ABS, soluția trebuie să fie concentrată. Cu ajutorul metodei se poate determina chiar un conținut de 0,5 p.p.m. ABS, cu o exactitate de ±5%.

04—3—021

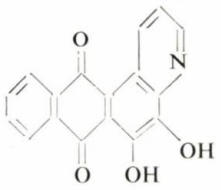
Noi reactivi organici specifici pentru cupru

Un nou reactiv specific pentru cupru este *o*-(*p*-toluilsulfonamido)-anilina, denumită *T*-sulfonamidină:



Aceasta dă cu cuprul bivalent un compus complex de culoare verde, insolubil, conținînd un atom de cupru legat de doi atomi de reactiv. Acest reactiv poate fi folosit la determinarea cantitativă directă a cuprului din aliaje, fără nici o separare prealabilă.

Un alt reactiv specific, extrem de sensibil la cupru, este albastrul de alizarină:

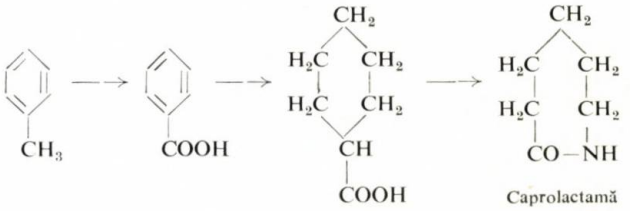


04—3—022

Macromolecule

O nouă metodă de obținere a caprolactamei

Drept materie primă pentru obținerea caprolactamei se întrebuințează, după o nouă metodă, toluen, care se oxidează catalitic cu aer, în acid benzoic. Prin hidrogenarea acidului benzoic se formează acid hexahidrobenzoic, care, cu ajutorul acidului nitrosil-sulfonic (compus din N_2O_4 și H_2SO_4), se transformă, după un mecanism de reacție încă nelămurit, în caprolactamă:



Caprolactamă

04—4—014

Polifenoli polimetilenici

Au fost obținute rășini fenolice cu flexibilitate și rezilință îmbunătățite prin plastifierea internă a moleculei. În acest scop s-au clorurat parafine avînd catene de C_{25}, iar cu produsele clorurate obținute s-a alchilat fenolul. Fenolul alchilat a fost tratat cu formaldehidă în mediu alcalin și apoi acidulat și condensat din nou cu fenol și cu formaldehidă. Au rezultat rășini (novolacuri) care pot fi folosite pentru presare și ca adaosuri în lacuri.

Rășinile obținute sînt superioare rășinilor fenolice obișnuite.

Parafinele clorurate folosite la alchilare conțin în medie 21,8% clor și au fost obținute prin clorurarea parafinei

brute cu clor gazos, într-un vas de reacție căptușit cu sticlă, la 88°C, fără nici un catalizator.

Alchilarea fenolului uscat a avut loc la 165°C, cu ajutorul clorurii de aluminiu anhidre. Alchilfenolii obținuți au avut o greutate moleculară medie de 819, cu un conținut de fenol nereacționat de 0,49%.

Metilolarea alchilfenolului a fost efectuată cu ajutorul *p*-formaldehidei în mediu de hidroxid de sodiu, la 60–65°C, timp de o oră. Novolacul a fost obținut după acidularea și adăugarea fenolului și a formaldehidei sub reflux, la 105°C. După neutralizare cu $Ca(OH)_2$, excesul de fenol a fost eliminat prin distilare în vid la 160°C. Înainte de răcire a fost adăugată rășinii hexametilen-tetramină. 04–4–015

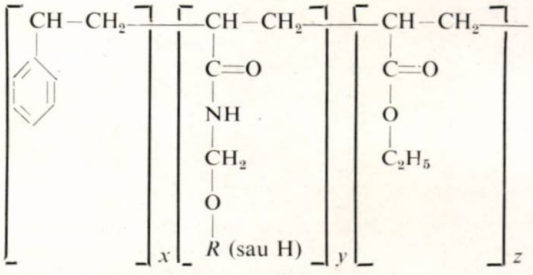
Rășini acrilice termorigide

Rășinile acrilice termorigide sînt întrebuințate în cantități mari pentru fabricarea lacurilor. Ele dau pelicule rezistente la lumină, agenți chimici, uleiuri minerale etc. și un luciu foarte plăcut și durabil. Rășinile acrilice termorigide devin insolubile la încălzire, din cauza prezenței grupelor funcționale, care au un efect de reticulare. Aceste grupe pot fi carboxilice, *N*-metilol- și alcoximetil-carboxiamidice, hidroxilice, legături duble alilice și epoxilice. Pentru promovarea reacției de insolubilizare se pot adăuga agenți de reticulare cu grupe reactive, și anume: di-epoxizi — pentru grupele carboxilice; epoxi, vinil etc. — pentru carboxiamide; epoxi și condensate de uree sau de melamină — pentru grupele hidroxilice; catalizatori peroxidici — pentru grupele alilice, și, în sfîrșit, acizi bibazici, anhidride și poliamine — pentru grupele epoxilice.

Scheletul acrilic al rășinii se obține prin copolimerizarea derivaților acidului acrilic sau metacrilic cu alți monomeri, ca de exemplu stiren, vinil-toluen etc.

Interpolimerii acrilamidei cu alți monomeri se obțin prin polimerizare cu radicali liberi, într-un dizolvant organic.

Acești polimeri pot fi reticulați cu formaldehidă. Un polimerizat tipic de acest fel, obținut din acrilamidă, stiren și acrilat de etil, are următoarea structură chimică, după tratarea cu formaldehidă:



Pentru reticulare se întrebuințează soluții alcoolice de formaldehidă.

Rășinile acrilice termorigide reticulate cu compuși epoxilici au o aderență foarte bună la metale și rezistă în special la coroziune și la dizolvanți. Pentru reticulare se întrebuințează cele mai diferite tipuri de compuși epoxilici. Compușii fenolici epoxilați au proprietăți mecanice excelente, însă prezintă dezavantajul că rășinile reticulate cu ajutorul lor se îngălbenesc sub acțiunea luminii și a razelor ultraviolete. Rezistență foarte bună la razele ultraviolete au rășinile acrilice reticulate cu compușii epoxilici alifatici.

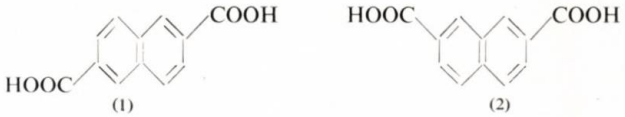
Rășini acrilice termorigide care pot fi reticulate cu rășini aminice au fost obținute prin copolimerizarea metacrilatului de butil cu acrilat de butil, cu stiren, precum și cu β-hidroxi-etil-metacrilat. Drept rășini aminice au fost folosite rășini melamin-formaldehidice butilate sau rășini benzoguanamin-formaldehidice. 04–4–016

Îmbunătățirea proprietăților cauciucului natural și cauciucului sintetic SBR

Prin folosirea *N*,4-dinitrozo-*N*-metilanilinei în amestecuri de cauciuc natural și SBR cu negru de fum se obține mărirea modulului, micșorarea histerezisului și reducerea degradării termice. Pe baza încercărilor efectuate se presupune că dinitrozo-*N*-metilanilina are o acțiune chimică asupra negrului de fum și cauciucului. Prin folosirea acestui compus se poate înlocui în amestecuri o parte din cauciucul natural cu cauciuc SBR, fără a pierde din proprietățile dinamice ale acestuia. Dinitrozo-*N*-metilanilina a fost folosită în trecut la îmbunătățirea proprietăților butil-cauciucului. 04–4–017

O nouă materie primă pentru obținerea poliesterilor

Acizii naftalin-2,6-dicarboxilic (1) și 2,7-dicarboxilic (2):



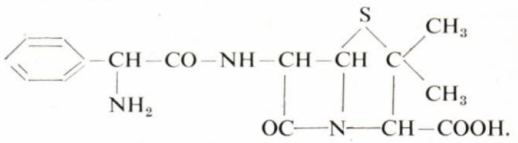
(1) (2)

pot fi folosiți, în locul acidului tereftalic, la obținerea poliesterilor. Ambii acizi se obțin prin oxidarea 2,6-, respectiv a 2,7-dimetilnaftalinei. Dimetilnaftalinele se pot prepara prin extracția cu dizolvanți a motorinei. 04–4–018

Biochimie

O nouă penicilină sintetică

A fost sintetizată o nouă penicilină, denumită Penbritin, care este din punct de vedere chimic acidul [6-*D*-(-)-amino-fenilacetamido]-penicilanic:

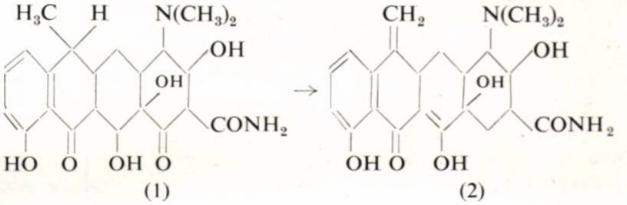


Noua penicilină sintetică este eficace contra unui număr mare de microorganisme gram-pozitive și gram-negative, avînd o gamă largă de utilizări, similară cu a tetraciclinei și a cloramfenicolului; ea nu poate fi folosită contra stafilococilor rezistenți la penicilină sau contra altor microorganisme care produc penicilinază. Ea nu este toxică, este absorbită mai repede de cît penicilinele naturale și are o acțiune prelungită în sînge. Noua penicilină este mai activă decît tetraciclina și decît cloramfenicolul împotriva *Haemophilus influenzae*, *Streptococcus viridans*, *Diplococcus pneumoniae*, *Salmonella typhi*, *Staphilococcus aureus* și *Typhi murium*.

Penbritinul se prezintă sub formă de cristale albe, cu p.t. 202°C, cu descompunere. 04–5–015

Noi derivați ai tetraciclinei

Derivații 6-metilenici ai tetraciclinei au o acțiune terapeutică mărită față de tetraciclină (1). Tetraciclina a fost transformată cu ajutorul *N*-clor-succinimidei în hemiacetalul 11 α-clortetraciclinei-6,12, care se transformă prin reducere cu $NaHSO_3$ în 6-metilen-tetraciclină (2):



(1) (2)

În mod similar, folosind ca materie primă 5-hidroxi-tetraciclina, se obține 6-metilen-5-hidroxitetraciclină, care este un compus foarte eficace. Compusul 7-clor-6-metilen-5-hidroxi-tetraciclină este de 6,3 ori mai eficace decît tetraciclina.

04–5–016

Un nou compus antibiotic polipeptidic

Din microorganismul *Streptomices capreolus* a fost izolat un nou compus antibiotic polipeptidic, denumit capromicină, care este tot atît de eficace contra tuberculozei experimentată la șoareci ca și streptomicina sau acidul *p*-amino-salicilic. Formula lui brută probabilă este $C_{25}H_{53-57}N_{13-14}O_{9-10}$. Compusul conține patru grupe ionizabile, avînd o greutate echivalentă de 740, determinată prin titrare. Prin hidroliza capromicinei s-au obținut cinci aminoacizi, și anume: alanină, serină, acid α, β-diamino-propionic, β-lizină și un aminoacid nou, care este probabil α-(2-iminohexahidro-4-pirimidil)-glicină. 04–5–017

Un nou corticosteroid contra dermatozelor

A fost sintetizat un nou corticosteroid, 21-dezoxi-6-metil-9-fluor-preduizolona, denumit Delmeson, care are o acțiune specifică asupra dermatozelor alergice și inflamatorii. Acest compus a fost obținut din 6-metil-preduizolonă, prin reducere și fluorurare. Delmesonul se administrează sub formă de alifie sau spumă, cu un adaos de clorhidrat de neomicină și surfen.

04—5—018

Diverse

Uscarea lichidelor organice cu ajutorul schimbătorilor de ioni

Lichidele organice, ca de exemplu dizolvanții, reactivii, etc., pot fi uscate cu mare eficacitate cu ajutorul unor schimbători de ioni, care au o temperatură de regenerare mai joasă (110—145°C) decît zeoliții sintetici folosiți în același scop (205—315°C) și o capacitate de uscare superioară.

Schimbătorii de ioni folosiți la uscarea lichidelor organice nepolare sînt rășini cationice cu grupe sulfonice, sub formă de săruri alcaline ale acestora. Ei acționează în mod similar sărurilor anhidre; cu ajutorul lor se pot obține lichide organice cu un conținut de sub 1 p.p.m. apă. Capacitatea de uscare cea mai mare o are sarea de litiu, iar cea mai mică, sarea de potasiu; viteza de sorbție a apei este cea mai mare la potasiu. Pentru practică, sarea de potasiu este cea mai adecvată. Capacitatea de uscare cea mai mare o au rășinile sintetice reticulate cu 4—8% divinil-benzen.

Este important faptul că lichidele uscate cu ajutorul schimbătorilor de ioni nu sînt impurificate. Operația de uscare are loc în coloane obișnuite, cum sînt cele folosite, de exemplu, la dedurizarea apei.

04—7—08

RECENZII

V. I. Maksiuta: **Automatizarea complexă a fabricării sodei calcinate.** În: Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obșcestva im. D. I. Mendeleeva, nr. 5/1961, p. 517—523.

Cercetătorii sovietici au elaborat principiile și schema de automatizare a fabricării sodei calcinate și a tuturor fabricațiilor anexe ($CaCl_2$, NH_4Cl, $NaHCO_3$ purificat etc.). Se prezintă sistemul de automatizare a fabricării sodei calcinate prin procedeul amoniacal și principiile conducerii automate a acestui proces tehnologic. În urma automatizării acestei fabricații s-au realizat indici tehnico-economici superiori (micșorarea prețului de cost al sodei, creșterea coeficientului de utilizare a sodiului, mărirea productivității coloanelor de carbonatare și a cuptoarelor de calcinare, micșorarea consumurilor de combustibil și a pierderilor de căldură etc.).

N. Ia. Perlașkevici, I. N. Kogan, V. V. Rubinștein, A. V. Mai, I. S. Volcek: **Automatizarea fabricării rășinilor fenolformaldehidice.** În: Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obșcestva im. D. I. Mendeleeva, nr. 5/1961, p. 539—544.

Lucrările în domeniul automatizării fabricării rășinilor fenol-formaldehidice s-au concentrat pînă de curînd asupra automatizării controlului și reglării temperaturii, debitului, nivelului, presiunii și vidului și a altor factori care reflectă în mod incomplet starea amestecului de reacție. La Institutului de cercetări în domeniul materialelor plastice, lucrările s-au orientat spre rezolvarea problemelor de automatizare a dozării catalizatorului, controlul și reglarea nivelului de separare a fazelor rășină-apă, controlul stării amestecului reactant în cursul procesului de condensare și uscare. Se descriu sistemul de automatizare și aparatura folosită.

G. V. Sakovici, N. P. Cijova: **Variația vitezei de descompunere termică a bicarbonatului de potasiu în funcție de temperatură.** În: Himia i himiceskaia tehnologhia, Izvestiia VUZ, nr. 5/1961, p. 747—750.

Autorii au studiat cinetica de descompunere termică a bicarbonatului de potasiu într-un curent de aer uscat.

Cercetările au arătat că relația între viteza de descompunere a bicarbonatului de potasiu și temperatură nu se supune ecuației lui Arrhenius. Pentru descrierea acestei relații, autorii au dedus o ecuație ce ține seamă de existența temperaturilor la începutul reacțiilor chimice de descompunere, care se deosebesc — în cazul general — de zero absolut. Valorile ridicate ale acestor temperaturi pentru cazul bicarbonatului de potasiu sînt o consecință a existenței unor legături puternice între atomii de carbon și oxigen în ionul CO_3^{2-} la temperaturi scăzute.

G. A. Bloh, C. L. Melamed, L. P. Olșanski, J. N. Levitin: **Despre cauciucurile electroizolante stabile la acțiunea apei.** În: Himia i himiceskaia tehnologhia, Izvestia VUZ, nr. 5/1961, p. 847—853.

S-a studiat posibilitatea obținerii unor cauciucuri electroizolante cu caracteristici superioare de stabilitate la acțiunea apei și a temperaturilor ridicate. S-au cercetat compoziții pe bază de cauciucuri sintetice (de tip SKS-30, SKS-30 ABS și combinații cu cauciuc natural) și agenți de umplutură dielectrici (silicagel, cretă și talc în raportul 1:6:3). Rezultatele cele mai promițătoare sub aspectul complexului de proprietăți chimice, fizico-mecanice și electrice s-au obținut cu cauciucurile pe bază de SKS-30 ABS în combinație cu cauciucul natural, cauciucul butadien-stirenic SKS-30 și cauciucul carboxilic SKS-30.

A. M. Simonov, F. T. Pojarski, L. L. Cebișeva: **Amidele substituite ale acizilor carboxilici ai furanului.** În: Himia i himiceskaia tehnologhia. Izvestiia VUZ, nr. 5/1961, p. 798—800.

S-a studiat sinteza amidelor substituite ale acidului 5-nitrofuran-2-carboxilic, care conțin în radicalul legat de atomul de azot amidic o grupă dialchilamino sau un heteroatom de azot. Aceste amide au fost transformate în săruri de oniu și studiate sub aspectul activității lor biologice. Autorii presupun că prezența grupei oniu determină o intensificare a caracterului bactericid al acestor combinații.

Se descriu modul de lucru și caracteristicile fizico-chimice ale amidelor obținute.

M. I. Șenbor, S. I. Burmistrov, A. A. Ivanov: **Cu privire la mărirea randamentelor de acrilonitril în procesul de deshidratare termică în fază lichidă a etilencianhidrinei.** În: Himia i himiceskaia tehnologhia, Izvestiia VUZ, nr. 5/1961, p. 837—842.

Autorii au studiat procesul de deshidratare termică în fază lichidă a etilencianhidrinei, în scopul de a ameliora parametrii acestui proces, la o instalație industrială în funcțiune pentru fabricarea acrilonitrilului. Cercetările au arătat că metodele de ridicare a randamentelor de acrilonitril pînă la 90% comportă utilizarea concomitentă a rășinii «întărite» și a formiatului de sodiu, agitarea și conducerea procesului la o temperatură de 210°C, condiții importante atît pentru buna funcționare a instalațiilor existente cît și pentru proiectarea instalațiilor noi.

G. V. Samsonov: **Sorbția și cromatografia substanțelor macromoleculare.** În: Uspehi himii, nr. 11/1961, p. 1410—1423.

Progresele importante realizate în ultimul timp în domeniul metodelor de sorbție și cromatografie la separarea, izolarea și purificarea compușilor cu greutate moleculară mică au determinat apariția unei serii de lucrări privind aplicarea acestor metode la fracționarea compușilor macromoleculari.

Autorul prezintă o trecere în revistă a aplicațiilor cromatografiei prin eluare și a celei frontale în acest domeniu, precum și a unor metode cromatografice noi, cum ar fi metoda gradientului de capacitate mobil, metoda filtrării ultracinetice, me-

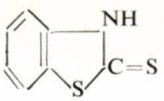
toda cromatografiei de precipitare. În încheiere se prezintă unele consideraţii cu privire la rolul polielectroliţilor în determinarea eficacităţii sorbanţilor utilizaţi, cu menţiune specială pentru polimerii biologic activi — albuminele şi acizii nucleici.

P. F. Buţkus: **Reacţia de cianetilare, decianetilare şi transcianetilare.** În: Uspehi himii, nr. 11/1961, p. 1353—1380.

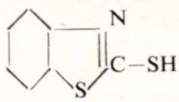
Autorul prezintă o trecere în revistă a teoriei şi aplicaţiilor reacţiei de cianetilare, decianetilare şi transcianetilare. Se discută despre β-halogenpropionitrili ca agenţi de cianetilare şi despre introducerea grupării cianetilice cu ajutorul etilencianhidrinei. În continuare se examinează proprietăţile legăturii grupei cianetilice cu oxigenul, sulful, azotul, fosforul şi carbonul în diferiţi compuşi. Se arată că această legătură este de obicei mai labilă decît legăturile altor alchili cu aceiaşi atomi, în timp ce grupa β-cianetilică ca atare este mai mobilă decît alte grupe sau alchili. Autorii explică acest fapt prin tendinţa de formare a unui sistem de legături multiple conjugate în moleculele acrilonitrilului şi a altor derivaţi ai acidului acrilic.

E. N. Gurianova, I. I. Eitingon, M. S. Feldstein, I. G. Cernomorskaia, B. A. Dogadkin: **Studiul structurii unor derivaţi ai 2-mercaptobenztiazolului prin metoda dipolmomentelor.** În: Jurnal obşcei himii, nr. 11/1961, p. 3709—3712.

În ultimul timp au fost sintetizaţi şi utilizaţi ca acceleratori de vulcanizare ai cauciucului o serie de derivaţi aminometilici, hidrometilici şi carboximetilici ai 2-mercaptobenztiazolului. Acesta din urmă poate avea următoarele două forme tautomere (*A* şi *B*):



(*A*)



(*B*)

Prin măsurarea dipolmomentelor a unei serii de derivaţi ai 2-mercaptobenztiazolului, care se deosebesc între ei prin activitatea lor de acceleratori de vulcanizare ai cauciucului, s-a putut dovedi că unii dintre ei au structura (*A*), iar ceilalţi structura (*B*).

G. V. Golodnikov, G. N. Koraleva: **Transformarea catalitică a tetraalchilsilanilor.** IV. **Dehidrogenarea catalitică a trimetiletilsilanului.** În: Jurnal obşcei himii, nr. 11/1961, p. 3738—3740.

Spre deosebire de silanii care conţin radicali propilici, butilici sau hexilici, trimetiletilsilanul se dehidrogenează în condiţii mai dure, şi anume la o temperatură de 590—600°C. Produsul principal al reacţiei este trimetilvinilsilanul, iar ca produs secundar se formează trimetilsilanul.

În condiţiile obişnuite, tetraetilsilanul, spre deosebire de silanii cu radicali diferiţi, nu se dehidrogenează, transformîndu-se în schimb în trietil- şi dietilsilan cu scindare de etilenă. Acest fapt se explică prin structura simetrică a tetraetilsilanului şi prin stabilitatea mare a radicalului etil.

I. I. Turian şi *P. M. Zaiţev:* **Determinarea polarografică a nitrociclohexanului în fabricarea caprolactamei.** În: Zavodskaia laboratoria nr. 11/1961, p. 1329—1331.

S-a studiat influenţa componenţei amestecurilor din procesul de fabricare a caprolactamei asupra determinării polarografice a nitrociclohexanului. Se propune o metodă de polarografiere într-o soluţie apoasă de metanol, la *p*H — 4,65. Precizia analizei este de circa 3%. Se pot efectua determinări pînă la un conţinut de 0,0003% nitrociclohexan în caprolactamă.

N. P. Romazanovici, K. G. Berezina: **Analiza polarografică a unor analogi ai D.D.T.** În: Zavodskaia laboratoria, nr. 12/1961, p. 1453.

S-a elaborat o metodă pentru determinarea cantitativă a D.D.T. în amestec cu diclorfenildicloretan prin polarografiere într-o soluţie de iodură de tetraetilamoniu în alcool etilic 70%. Metoda permite dozarea unor cantităţi de 1—20% D.D.T. în diclorfenildicloretan tehnic.

E. A. Emelin, G. P. Svistunova: **Determinarea potenţiometrică a acizilor în amestecurile de la producerea acetilcelulozei.** În:. Zavodskaia laboratoria, nr. 12/1961, p. 1458—1459.

Pentru determinarea acidului sulfuric şi cloric în amestecurile de acetilare s-a utilizat titrarea potenţiometrică cu o soluţie-etalon de trietilamină în alcool propilic. Titrarea se efectuează într-un amestec de clorură de metilen şi dietilglicol. Eroarea relativă a metodei este de 1,5%.

V. A. Kazarenko şi *G. V. Fliantikova:* **Determinarea microcantităţilor de fier în indiu şi galiu.** În: Zavodskaia laboratoria nr. 11/1961, p. 1339—1341.

În analiza indiului, fierul se separă prin extracţie cu eter di-izopropilic din soluţia de acid clorhidric 7 *n*; după îndepărtarea eterului, fierul se determină colorimetric prin tratare cu *o*-fenantrolină şi extragere cu nitrobenzen.

În analiza galiului, fierul se extrage cu o soluţie de izonitrozo-fenil-hidroxilamină şi cloroform în acid clorhidric 5 *n*. Extractul se evaporă şi se determină fierul cu rodanură. Metoda permite determinarea a 2.10^{-5}% fier în 0,5 g indiu sau galiu.

N. A. Filipova, V. A. Koresteleva, Ciu-Iuen-In: **Metodă perfecţionată de analiză fazică pentru compuşii plumbului, minereuri şi concentrate plumboase.** În: Zavodskaia laboratoria nr. 11/1961, p. 1346—1352.

S-a elaborat o schemă de analiză fazică pentru diferite forme în care se găseşte plumbul în minerale, minereuri, concentrate etc. Pentru mineralele oxidice de plumb din grupa piromorfitului se foloseşte o soluţie acidulată de NaCl, conţinînd 5 mg mercur la 100 ml soluţie. Pentru galenă se efectuează o tratare cu perhidrol şi acetat de amoniu. Schema a fost verificată cu rezultate bune pentru diferite minereuri.

B. V. Petuhov, G.M. Terehova: **Influenţa catalizatorilor de poliesterificare asupra proceselor secundare care au loc la sinteza lavsanului.** În: Himiceskie volokna, nr. 5/1961, p. 24—27.

Cu toate că acetatul de zinc este un catalizator care asigură o viteză maximă a procesului de transesterificare a dimetiltereftalatului în diglicoltereftalat şi ulterior policondensarea lui la polietilentereftalat, folosirea acestuia la obţinerea fibrei lavsan nu este judicioasă, din cauză că influenţează favorabil o serie de reacţii secundare, ca deshidratarea etilenglicolului, destrucţia termică a dimetiltereftalatului, destrucţia termooxidantă a polimerului etc.

Din această cauză, autorii recomandă catalizatori pe bază de mangan sau cobalt pentru acest proces, care, pe lîngă avantajul de a nu favoriza reacţiile secundare amintite, nu influenţează nici culoarea şi punctul de topire al polietilentereftalatului.

B. Bobranski: **Analiza cantitativă a compuşilor organici.** Goshimizdat, Moscova 1961 (Traducerea ediţiei poloneze — Varşovia 1956.)

Lucrarea este un îndreptar de bază pentru analiştii organicieni. În ea sînt analizate un număr mare de micro- şi semimicrometode aplicate în analiza cantitativă a substanţelor organice. Avînd în vedere situaţia actuală a analizei compuşilor organici, autorul nu descrie metodele macro, ca fiind învechite.

La începutul fiecărui capitol, autorul prezintă istoricul şi analiza critică a metodelor existente de determinare a elementului sau grupei funcţionale respective. Metodele recomandate de autor sînt descrise destul de amănunţit pentru a putea fi reproduse; dispozitivele şi aparatura necesară sînt prezentate, de asemenea, destul de detaliat, pentru unele dintre ele indicîndu-se schiţe, care permit chiar confecţionarea dispozitivelor de sticlă.

Cartea cuprinde trei capitole. În capitolul întîi sînt expuse micro- şi semimicrometodele pentru determinarea carbonului, hidrogenului, azotului, sulfului, halogenilor, oxigenului, fosforului, arsenului şi mercurului. Spre deosebire de metodele privind dozarea carbonului şi hidrogenului, metodele privind dozarea sulfului sînt mai puţin bine tratate, prezentîndu-se metodele gravimetrice, astăzi mai puţin folosite.

Capitolul al doilea prezintă metodele de determinare a grupelor alcoxilice, trialcoxilice, alcimidice, acetilice, benzoilice, hidrogenului activ şi dublelor legături. Se remarcă deosebita atenţie acordată metodelor de determinare a grupelor alcoxilice şi a greutăţii moleculare, care formează capitolul al treilea al cărţii.

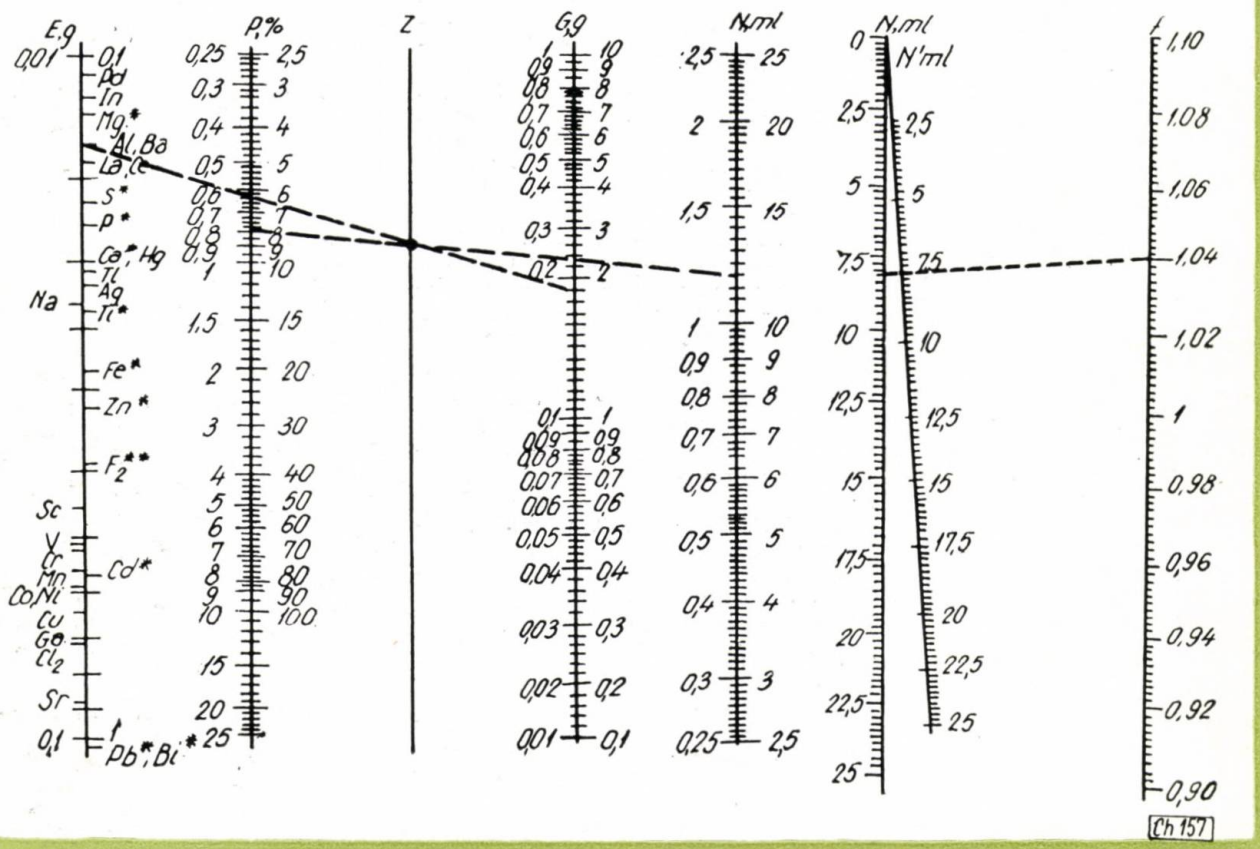
La redactarea acestei cărţi în limba rusă au fost făcute unele completări şi se prezintă o bibliografie suplimentară, care cuprinde lucrările principale din acest domeniu publicate în ultimii ani.

Cartea prezintă interes atît pentru cei ce studiază analiza organică, cît şi pentru chimiştii analişti din institute de cercetări, fabrici şi instituţii de învăţămînt superior.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

Nomograma generală pentru calculul analizelor complexometrice

O. Frehden și D. Berșadschi



Construcția și utilizarea nomogramei

În reacția anionului corespunzător complexonului cu cationii cercetați, un echivalent-gram de metal, indiferent de valența sa, se leagă de un echivalent-gram de complexon.

Acest principiu de bază al complexometriei constituie totodată baza construcției nomogramei generale, sintetizată în scala *E*. Construcția logaritmică a scalelor a făcut posibilă obținerea unei nomograme cu scale paralele dispuse simetric față de axa de referință *Z*.

Formula de calcul este:

$$P\% = 100\,\frac{N \cdot E}{G},$$

în care:

P % este conținutul de element căutat, în procente greutate;
N — volumul de complexon folosit la titrare, ml;
E — greutatea echivalentă a elementului căutat corespunzător soluției de complexon: 0,01*M*; în cazul general 0,05 *M* pentru elementele notate cu * și 0,01 *M* pentru celelalte elemente;
G — greutatea probei de analizat, g.

Pentru corectarea lui *N*, în cazul în care soluția de complexon nu are molaritatea exactă, se folosește nomograma auxiliară corespunzătoare formulei de calcul:

$$N = N' \cdot f,$$

în care:

N' este soluția de complexon utilizat pentru titrare, ml;
f — factorul soluției de complexon.

Nomograma auxiliară poate fi utilizată și pentru intervalul 0,25 — 2,5 m cu întreaga scală, luîndu-se punctele corespunzătoare, după împărtirea volumului de complexon la 10.

Exemplu de utilizare a nomogramei

Într-o probă de minereu de Zn și Pb se determină Al. Dacă la dezagregare s-au luat în lucru 2 g minereu, se unește punctul $G = 2$ cu punctul Al de pe scala *E*. Punctul rezultat prin intersecția cu scala de referință *Z* se unește cu volumul de complexon 0,05 *M* folosit, de exemplu $N = 12$ ml. Rezultă un conținut de 0,809% Al, citit pe scala *P*%.

Dacă în analiză se folosește o cotă-parte, la calcul se va ține seama de acest fapt.

Toate scalele fiind duble, pentru a evita erorile posibile se recomandă evaluarea separată a ordinului de mărime a lui *P*%.

La analizele în serie, la care compoziția cantitativă este aproximativ cunoscută, nomograma poate, de asemenea, servi la aprecierea rapidă a cantității de probă care trebuie luată în lucru și a cotelor-părți necesare pentru unii componenți, astfel încît partea finală a analizei — titrarea cu complexon sau retitrarea unui exces de complexon stabilită în același mod — să se facă în condiții optime de precizie, cu cantitatea și concentrația cele mai adecvate titrantului.

Exemplu de utilizare a nomogramei auxiliare:

Pentru $N' = 7{,}5$ ml, cu $f = 1{,}04$ se găsește $N = 7{,}8$ ml.

Bibliografie

1. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică, Editura tehnică, București, 1961.
2. Dragomir, V. Elemente de nomografie, Editura de stat didactică și pedagogică, București, 1961.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administrația și casieria: str. I. Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga țară, precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicațiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie". Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București, R.P.R.

uzinele chimice

SĂRURI BORICE ● SĂRURI MERCURICE
SĂRURI GALVANICE

SĂRURI DE TRATAMENTE TERMICE
SĂRURI DE BARIU

INSECTICIDE PRAFURI
INSECTICIDE LICHIDE

IERBICIDE FUNGICIDE
RATICIDE

ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE

9 MAI

ARGON

Pentru corpuri de iluminat
Puritate 98%
Pentru sudură în atmosferă inertă
Puritate 99,2%

IERBICID
2-4 D

— Ierbicid selectiv pentru păioase, porumb și unele legume
— Stimulator în cultura tomatelor

BUCUREȘTI
BD. ION ȘULEA Nr. 246 BIS
Telefon: 21.20.80

Produse de chimie organică şi anorganică
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse dentare
Răşini poliesterice
Reactivi pentru laboratoare
Materiale plastice
Coloranţi textili
Produse auxiliare textile
Produse auxiliare pentru industria cauciucului
Insecticide
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Baiţuri
Coloranţi pentru ceramică
Coloranţi fluorescenţi
Răşini epoxi
Pigmenţi fluorescenţi

CHEMAPOL, Praga 1, Panská 9

Intreprindere de comerţ exterior pentru produse
şi materii prime chimice

Republica Socialistă Cehoslovacă

Vizitaţi standul CHEMAPOL din cadrul expoziţiei cehoslovace, organizată la Bucureşti, în pavilionul din Şoseaua Kiseleff nr. 24, între 3 şi 28 mai 1962.

A APĂRUT

VOLUMUL IX

DIN

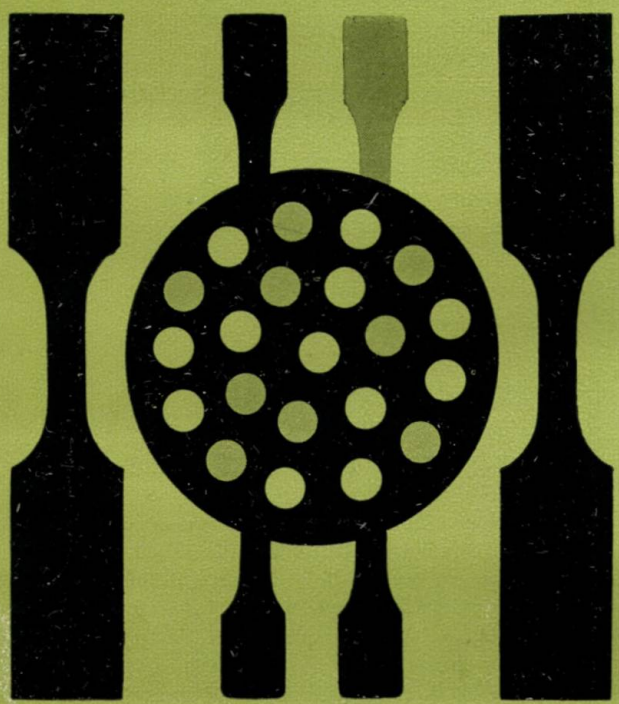
LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUĂ

VOLUMUL CONȚINE TERMENII DIRECTORI CARE ÎNCEP CU LITERA H — Ky

COSTUL UNUI VOLUM 100 LEI

VĂ PUTEȚI PROCURA ACEST VOLUM, CA ȘI CELE ANTERIOARE, DE LA LIBRĂRII, DIFUZORII DE CĂRȚI DIN ÎNTREPRINDERI ȘI PRIN „PUBLICAȚIILE TEHNICE ASIT", BUCUREȘTI, STR. ION GHICA Nr. 3, RAIONUL TUDOR VLADIMIRESCU, CONT 070 124 B.R.P.R. — FILIALA „30 DECEMBRIE".



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN 3 DUROSIL CALSIL AS 7 TEG AKTIVATOR R

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

CU AJUTORUL
UNEI INSTALAȚII NOI, PATENTATE,

INSTALAȚIA SPEZIAL-TECHNIK AN 2/2,

RĂCIREA AZOTATULUI DE AMONIU
POATE FI REALIZATĂ ÎN 2 MIN.

CU AJUTORUL INSTALAȚIEI

SPEZIAL-TECHNIK-ANLAGE

CONSTRUITĂ DE NOI SE POT OBȚINE
URMĂTOARELE AVANTAJE:

1. Durata procesului de producție se scurtează de la 1 200 min la 2 min.
2. Cu ajutorul INSTALAȚIEI SPEZIAL-TECHNIK răcirea se face în mod continuu.
3. Datorită instalației noastre AN 2/2 pericolul de explozie este înlăturat în foarte mare măsură.
4. Capacitatea instalației se poate adapta cerințelor consumatorului.
5. Mașinile pentru producerea azotatului de amoniu sînt întrebuințate atît în Europa, cît și în S.U.A., cu mult succes.
6. Instalația noastră realizează economii atît de însemnate încît costul investițiilor poate fi amortizat cel mult într-un an.

CEREȚI IMEDIAT O INFORMARE TEHNICĂ
AMĂNUNȚITĂ AN 1, CARE VĂ ESTE PUSĂ
LA DISPOZIȚIE ÎN MOD GRATUIT.

SPEZIAL-TECHNIK

WIEN I, OPERNRING 1
VERKAUFSORGANISATION

INDUSTRIE - TECHNIK

WIEN I, OPERNRING 1.
TEL. 57 44 32/57 44 33/57 63 42
TELEX 01—2670.
ADRESA PENTRU TELEGRAME
INDUTEVA WIEN OESTERREICH

inginери și tehnicieni

abonați-vă pe anul 1962

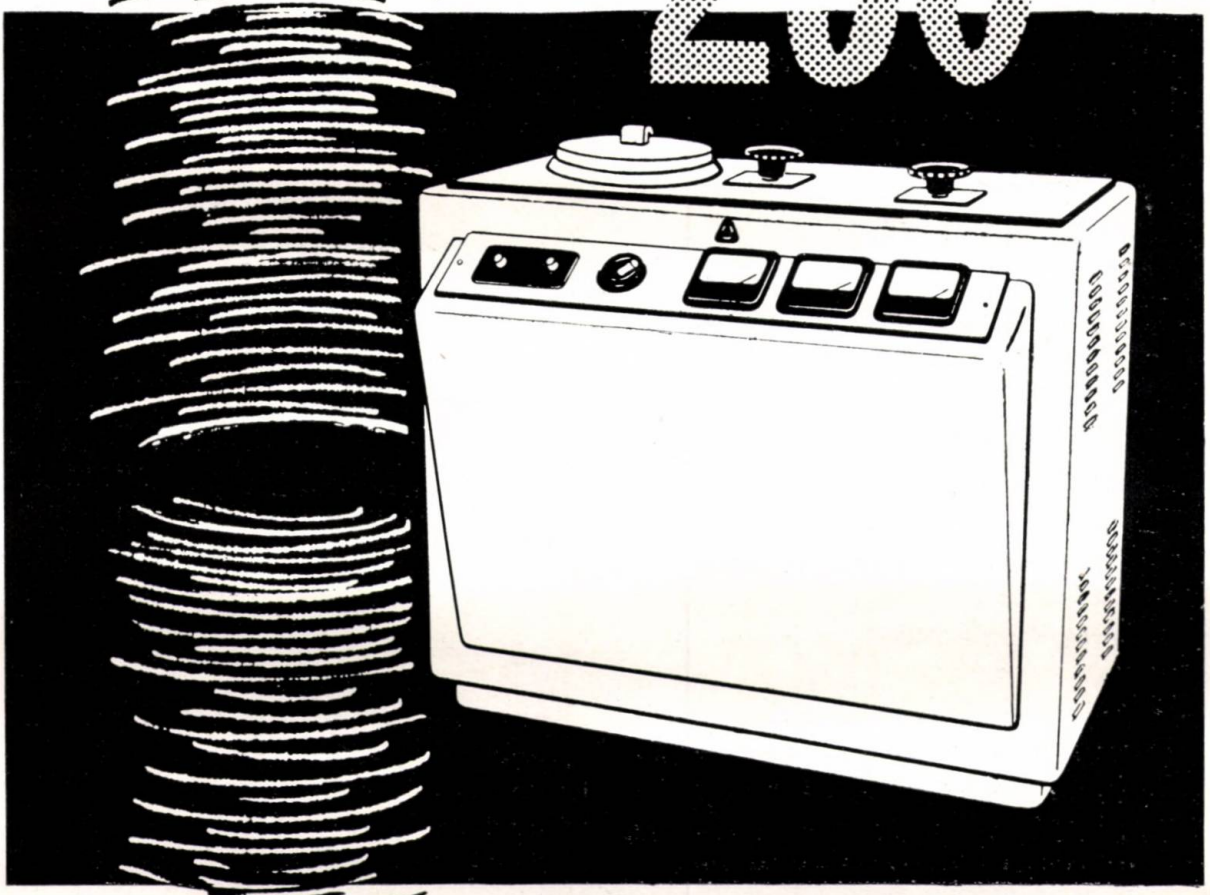
la revistele tehnice de specialitate, elaborate de Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor în colaborare cu departamentele economice de resort. Revistele contribuie la ridicarea nivelului pregătirii profesionale a cadrelor tehnice din producție, învățămînt, cercetare și proiectare prin publicarea de articole și note privind ultimele realizări obținute în științele tehnice din țară și străinătate.

Apar:

AUTOMATICA ȘI ELECTRONICA
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UȘOARĂ
METALURGIA ȘI CONSTRUCȚIA DE MAȘINI
PETROL ȘI GAZE
REVISTA DE CHIMIE
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse animale
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse vegetale
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAȚII
și GAZETA „TEHNICA NOUĂ"

Costul unui abonament anual pentru ingineri și tehnicieni: Metalurgia și Construcția de Mașini 48 lei; celelalte reviste 30 lei; Gazeta „Tehnica Nouă" 26 lei; pentru biblioteci, instituții, cabinete tehnice etc. 100 lei la oricare revistă și 26 lei la gazeta Tehnica Nouă". Plata se face prin cont virament nr. 070124 B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie" sau la casieria noastră, București, str. Ion Ghica nr. 3, et. I. Raionul T. Vladimirescu.

250 W



INSTALAȚII COMPLETE ȘI MODERNE
PENTRU LABORATOARE
FURNIZEAZĂ:

KOVO—Praga

REPUBLICA SOCIALISTĂ CEHOSLOVACĂ

P.O.B. — 7966/44

Vizitați standul nostru din cadrul expoziției de la București, deschisă între 3 și 28 mai 1962, în pavilionul din Șoseaua Kiseleff nr. 24.

Produse chimice

Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă
Oxid de zinc calitatea I
Bioxid de staniu
Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y.Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii pentru locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83%, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine cu abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
Stereotip — aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizat pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria construcțoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

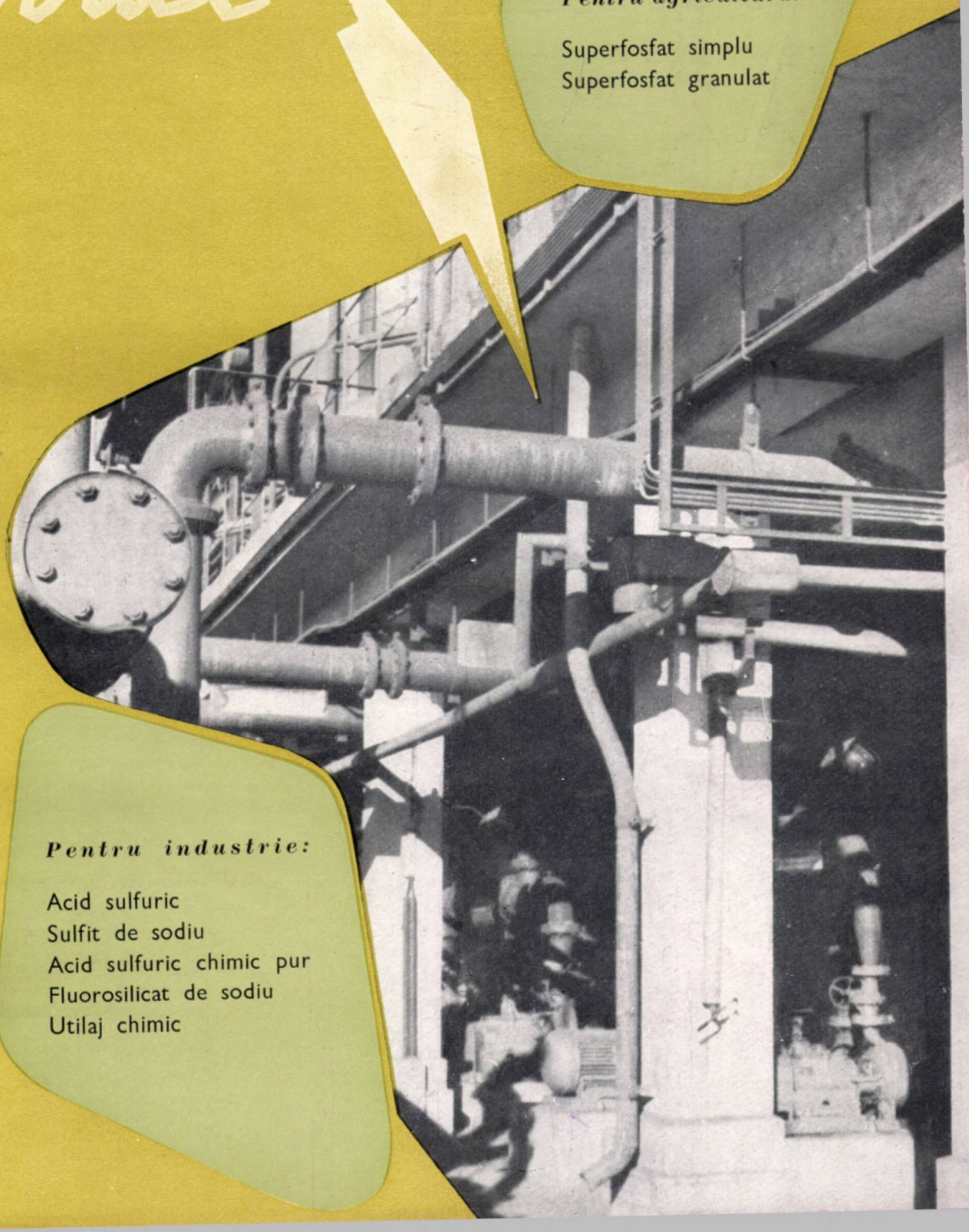
INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 — BUCUREȘTI

UZINA DE
SUPERFOSFAȚI SI ACID SULFURIC
NAVODARI

produce

Pentru agricultură:

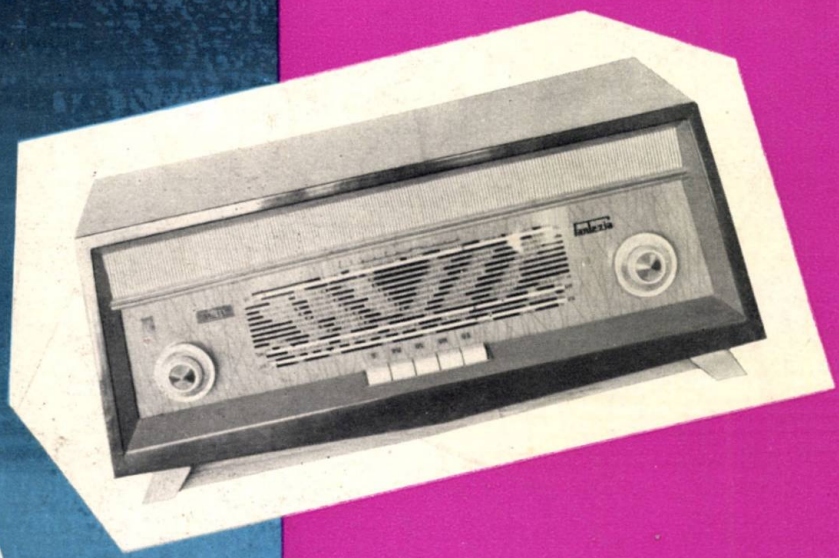
Superfosfat simplu
Superfosfat granulat



Pentru industrie:

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic

Fantezia



APARATUL DE RADIO DE CONSTRUC
ORIGINALĂ **„FANTEZIA" S 604**
OFERĂ O AUDIȚIE MINUNAT
CU PERFORMANȚE EXCELEN
PE TOATE LUNGIMILE DE UND

- 3 + 2 tuburi electronice
- 3 game de unde
- 2 difuzoare de 2,5 VA montate lateral
- indicator optic de acord
- reglaj de ton

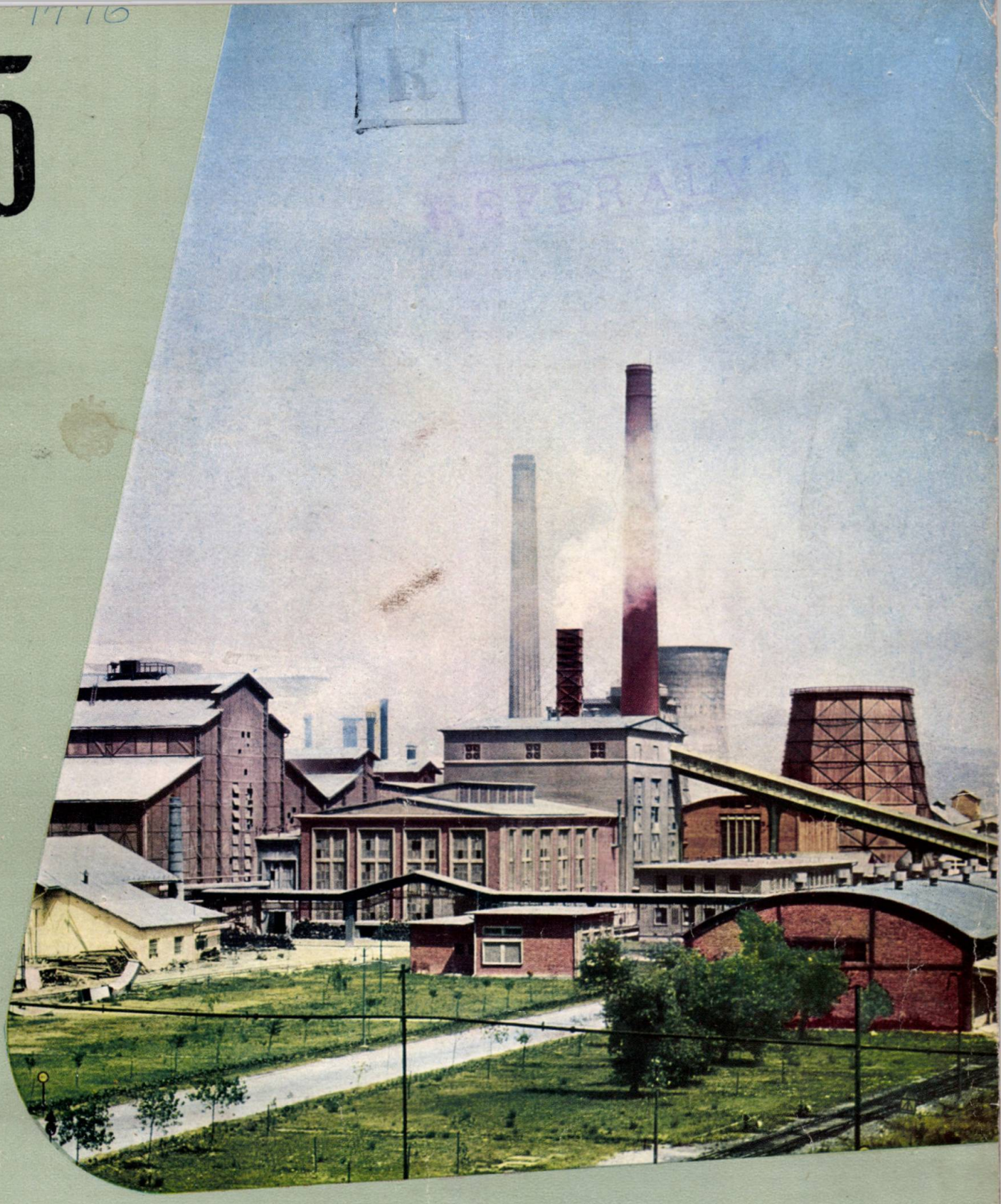
CASETA DE CONSTRUCȚIE ORIGINA
CU ORNAMENTAȚIE DE ALAMĂ PLĂCU
DĂ O NOTĂ DE ELEGANȚĂ
ORICĂRUI INTERIOR

Electronica

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT PENTRU PIES
ȘI APARATE DE RADIO, TELEVIZOARE ȘI ELECTRONICĂ
INDUSTRIALĂ
BUCUREȘTI, STR. BAICULUI Nr. 82, RAIONUL «1 M
TELEFOANE: 12.19.40 — 12.19.45 — 12.19.48.

L 1776

5



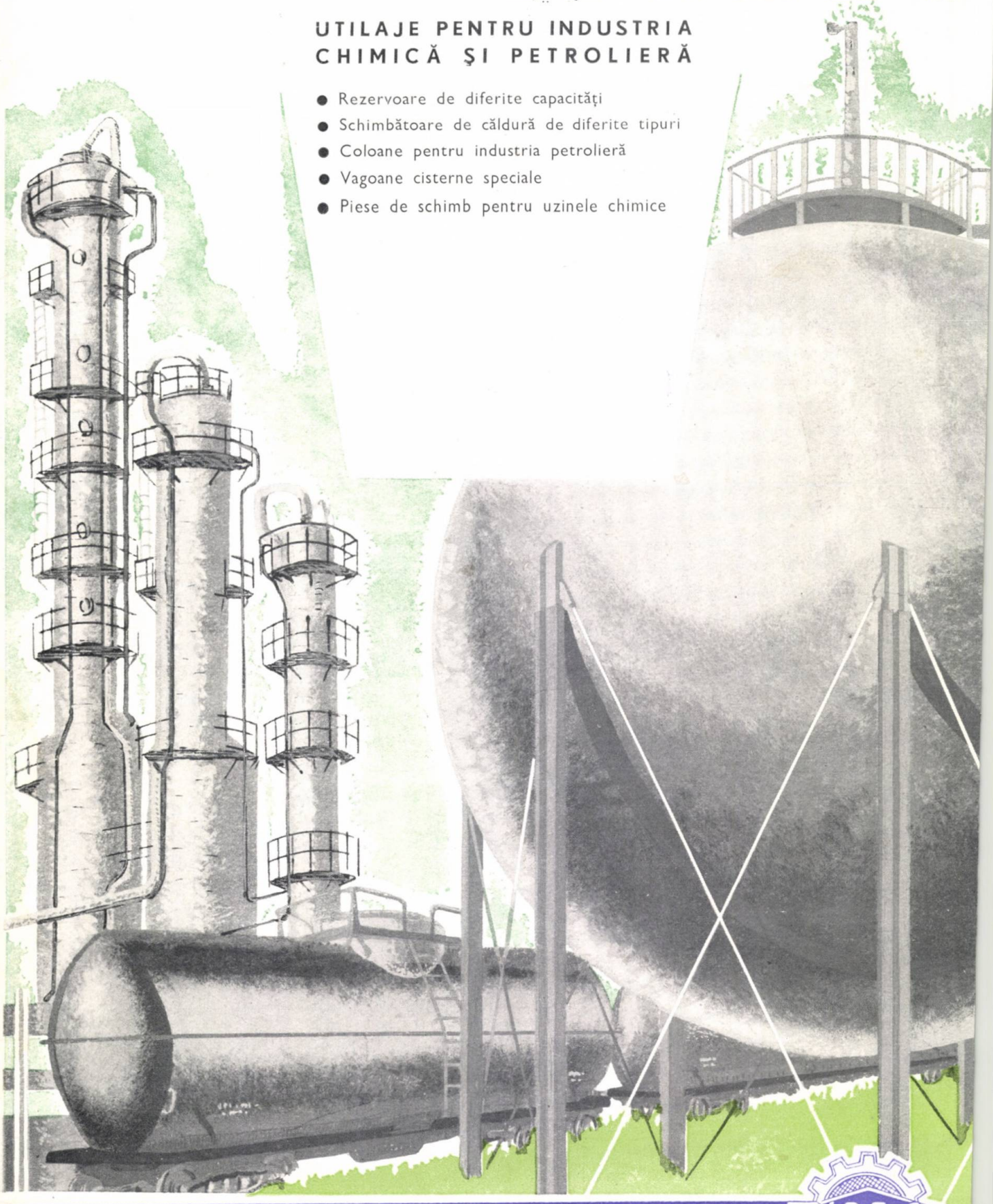
REVISTA DE CHIMIE

București, mai 1962, vol. 13, p. 257—320

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 ● BUCUREŞTI ● TEL. 21.60.30

123A

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

I. GRIGORIU 257–262 Utilajul uzinelor de sodă calcinată, considerat obiect al reglării automate complexe

L. ESAYAN 263–269 Bazele teoretice şi empirice pentru evaluarea rapidă a valorii utilajelor în industria chimică

E. IONESCU şi V. PREDA 270–274 Amonizarea superfosfatului cu amoniacaţi

T. AMBRUŞ, L. TINCU, A. VELNICERIU şi L. GAVĂT 275–278 Contribuţii la sinteza fungicidului Captan. Nota II. Obţinerea *N*-triclormetiltiotetrahidroftalimidei

L. ALEXANDRU şi M. OPRIŞ 279–281 Sinteza polivinilalcoolului. Nota VII. Studiul influenţei mediului reacţiei de polimerizare a acetatului de vinil

ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU şi V. VASILACHE 282–289 Noi aspecte asupra obţinerii pînzelor-tip murdărite artificial, în vederea determinării puterii de spălare. Nota I.

I. PITIŞ 289–293 Determinarea eficacităţii unor fungicide cu aplicaţii în industrie

LABORATOR

G. STĂNESCU şi M. KEUL 294–297 Spectrele de absorbţie în infraroşu ale unor derivaţi din seria indanului

O. FREHDEN şi A. OVANEZIAN 298–301 Dozarea volumetrică a fierului prin reducerea selectivă cu burete de argint

* * * 301–303 Progrese recente în dezvoltarea chimiei răşinilor siliconice

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

FR. NAN 304–306 Îmbunătăţirea produselor şi a tehnologiei în domeniul răşinilor ureo-formaldehidice

SCURTE COMUNICĂRI

R. SOCOLOVSCHI 306 O metodă de dozare volumetrică indirectă a fosfaţilor

PROTECŢIA MUNCII

307

CRONICA

308–309

INFORMAŢII ECONOMICE

310–314

DOCUMENTARE

314–316

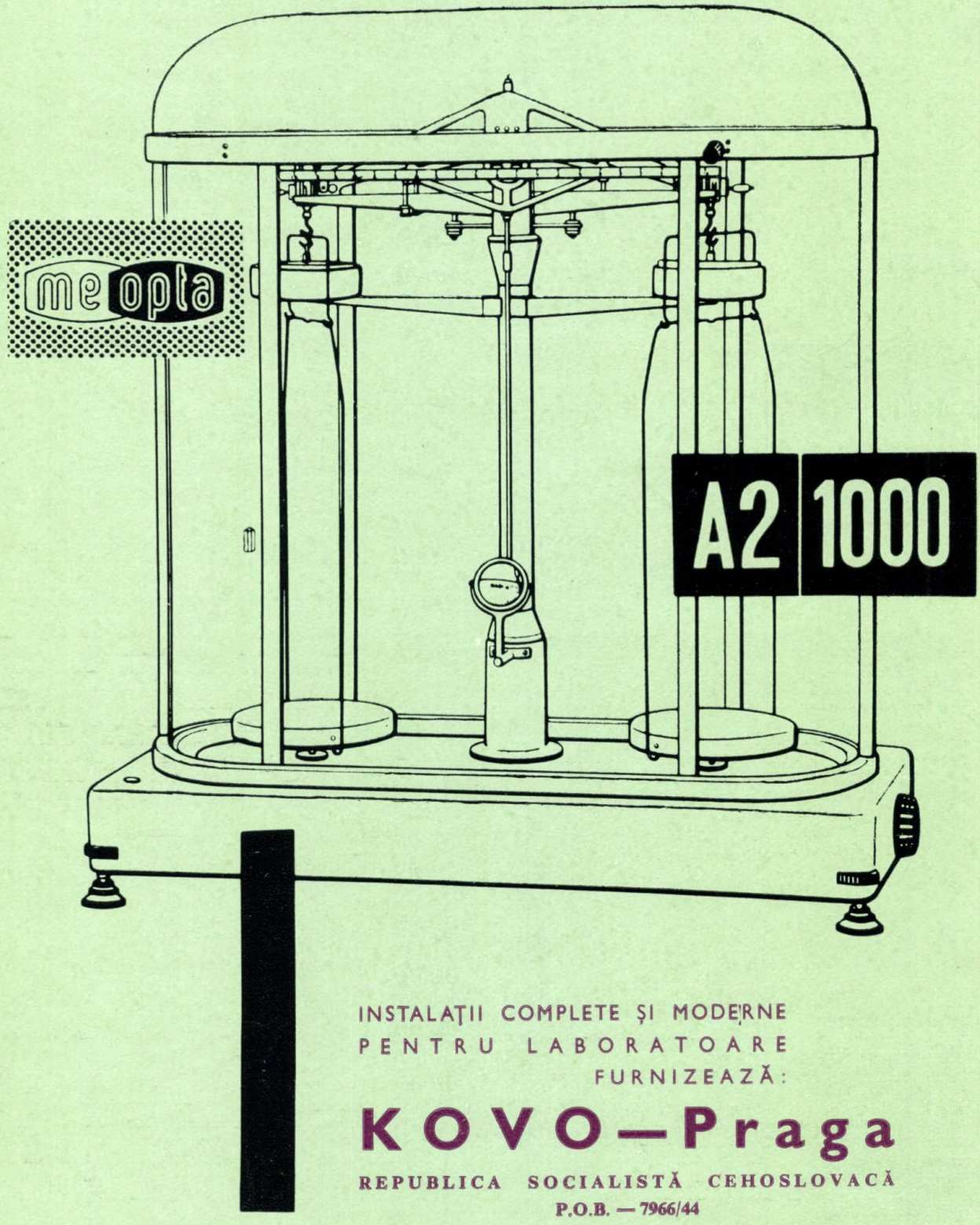
RECENZII

317–320

OMITETUL DE REDACŢIE

ng. dr. I. Moldovan, redactor esponsabil, ing. Edith Beral, prof. r. ing. E. Bratu, Laureat al Premiului de Stat, ing. L. Claudian, onf. I. Drimuş, Laureat al Premiului de Stat, ing. V. Hossu, ing. . Mihail, Laureat al Premiului e Stat, acad. prof. dr. ing. C. . Neniţescu, Laureat al Premiului e Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, rof. dr. ing. Cr. Simionescu, embru corespondent al Acaemiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan

otografia de pe coperta I repreintă Combinatul chimic «Karl Marx» — Tîrnăveni.



INSTALAȚII COMPLETE ȘI MODERNE
PENTRU LABORATOARE
FURNIZEAZĂ:

KOVO—Praga

REPUBLICA SOCIALISTĂ CEHOSLOVACĂ

P.O.B. — 7966/44

СОДЕРЖАНИЕ

И. Григориу, Оборудование заводов кальцинированной соды — объект комплексного автоматического регулирования 257

Л. Эсаян, Теоретические и эмпирические основы быстрой оценки стоимости оборудования в химической промышленности 263

Е. Ионеску, В. Преда, Аммонизирование суперфосфата аммиакатами 270

Т. Амбруш, Л. Тинку, А. Велничеру, Л. Гавэт, К вопросу синтеза фунгицида каптан. Сообщение II. Получение *N*-трихлорметилтиотетрагидрофталимида 275

Л. Александру, М. Оприш, Синтез поливинилового спирта. Сообщение VII. Изучение влияния среды полимеризации винилацетата 279

Ст. Анастасиу, Р. Иордэнеску, В. Василаке, Новые аспекты получения типовых искусственно загрязненных полотен с целью определения моющей силы. Сообщение I 282

И. Питиш, Об изучении эффективности некоторых фунгицидов, применимых в промышленности 289

ЛАБОРАТОРИЯ

Г. Стэнеску, М. Кеул, Инфракрасные спектры поглощения некоторых производных ряда индана 294

О. Фрехден, А. Ованезиан, Объемное определение железа путем избирательного восстановления губчатым серебром 298

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Фр. Нан, Улучшение продуктов и технологии в области смол на основе мочевины и формальдегида 304

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Соколовский, Косвенный волюметрический метод определения фосфатов 306

ОХРАНА ТРУДА 307

ХРОНИКА 308

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 310

ДОКУМЕНТАЦИЯ 314

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 317

Л. Эсаян: **Теоретические и эмпирические основы быстрой оценки стоимости оборудования в химической промышленности.**

Необходимость в ускорении темпов работы и увеличение допустимой ошибки при выполнении технико-экономического расчета позволяет оценивать стоимость оборудования простыми методами, которые ведут к сокращению времени, необходимого для проектирования. Целью данной статьи является обеспечение теоретической основой этих соотношений и представление оригинального метода для быстрого и достаточно точного расчета общей стоимости оборудования химических установок.

Rev. Chim. 13, 5, p. 263
Д.К. 66.013.5.003

Е. Ионеску, В. Преда: **Аммонизирование суперфосфата аммиакатами.**

В статье даны результаты лабораторных и промышленных испытаний аммонизирования суперфосфата с целью улучшения его качества и получения смешанного удобрения N: P_2O_5 1:3. Это было осуществлено на тарелочном грануляторе посредством опрыскивания суперфосфата аммонизирующим раствором. Получен гранулированный продукт с содержанием и приблизительно 4,5% N, 15,5% усваиваемого P_2O_5, прочность гранул будучи на много улучшена по сравнению с простым гранулированным суперфосфатом.

Rev. Chim. 13,5, p. 270
Д.К.661.632.2 : 631.893.12

Л. Александру, М. Оприш: **Синтез поливинилового спирта,** Сообщение III. **Изучение влияния среды полимеризации винилацетата.**

Изучалось влияние среды полимеризации на поливинилацетат и полученный из него поливиниловый спирт. Также изучалась полимеризация винилацетата в среде алифатических ароматических углеводородов, спиртов, полиолов, кетонов, эфиров и влияние среды полимеризации на степень полимеризации, на постоянную реакции переноса, на степень разветвленности и кристалличность полученного поливинилового спирта.

Rev. Chim. 13,5, p. 279
Д.К. 678.744

Г. Стэнеску, М. Кеул: **Инфракрасные спектры поглощения некоторых производных ряда индана.**

Изучались в инфракрасной области спектры поглощения индана, 1 и 2-фенилинданов и 1, 3-дифенилпропана, устанавливая характерные полосы, которые служат для идентификации этих веществ в реакционных смесях. Используя коэффициенты поглощения для характерных длин волн, разработан метод определения 1 и 2-фенилинданов.

Rev. Chim. 13,5, p. 294
Д.К. 547.665 : 547.638.1 : 545.82

INHALTSVERZEICHNIS

I. Grigoriu, Die Ausrüstung der Fabriken für kalzinierte Soda, ein Ziel der komplexen Automatregelung 257

L. Esayan, Die theoretischen und empirischen Grundlagen der Schnellbewertung der Ausrüstungen in der Chemieindustrie 263

E. Ionescu, V. Preda, Die Ammonisierung des Superphosphats mit Ammoniakaten 270

T. Ambruş, L. Tincu, A. Velniceriu, L. Gavăt, Beiträge zur Synthese des Fungizids Captan. II. Notiz. Die Herstellung des *N*-Trichlormethylthiotetrahydrophtalimids 275

L. Alexandru, M. Opriş, Die Synthese des Polyvinylalkohols. VII. Notiz. Der Einfluss des Polymerisierungsmediums des Vinylazetats 279

St. Anastasiu, R. Iordănescu, V. Vasilache, Neue Aspekte der Herstellung der künstlich beschmutzetn Typgewebe zur Bestimmung des Waschеffektes. I. Notiz 282

I. Pitiş, Beiträge zum Studium der Wirtschaftlichkeit einiger im industriellen Masstab anwendbaren Fungizide 289

LABORATORIUM

G. Stănescu, M. Keul, Die Infrarotabsorbtionsspektren einiger Derivate der Indanserie 294

O. Frehden, A. Ovanezian, Die volumetrische Bestimmung des Eisens durch selektive Reduktion mit Silberschwamm 298

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

Fr. Nan, Die Verbesserung der Qualität der Erzeugnisse und der Technologie auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Harze 304

KURZBERICHTE

R. Socolovschi, Ein indirektes, volumetrisches Bestimmungsverfahren für Phosphate 306

ARBEITSSCHUTZ 307

CHRONIK 308

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 310

DOKUMENTIERIUNG 314

BUCHBESPRECHUNGEN 317

L. Esayan: **Die theoretischen und empirischen Grundlagen der Schnellbewertung der Ausrüstungen in der Chemieindustrie.**

Die Anforderung nach einer rascheren Durchführung und die Grösse der zulässigen Fehler bei einem technisch-ökonomischen Studium gestatten die Veranschlagung der Werte der Ausrüstung durch einfache Verfahren die zur Verkürzung der notwendigen Projektierungsdauer führen sollen. Der Aufsatz bezweckt eine theoretische Grundlage dieser Verhältnisse zu gewährleisten und ein neues Verfahren der raschen und genügend präzisen Berechnung des Gesamtwertes der Ausrüstung einer Anlage in der Chemieindustrie darzulegen.

Rev. Chim. 13, 5, S. 263
D.K. 66.013.5.003

L. Alexandru, M. Opriş: **Die Synthese des Polyvinylalkohols.** VII. Notiz. **Der Einfluss des Polymerisierungsmediums des Vinylazetats.**

Es wurde der Einfluss des Polymerisierungsmediums auf das Polyvinylazetat und auf sein Derivat — Polyvinylalkohol — studiert. Gleichzeitig wurde die Polymerisierung des Vinylazetats in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Polyolen, Ketonen und Esteren studiert, sowie der Einfluss des Polymerisierungsmediums auf den Polymerisierungsgrad, auf die Gleichförmigkeit der Übertragungsreaktion, auf den Verzweigungsgrad und den Kristalisierungsgrad des Polyvinylalkohols untersucht.

Rev. Chim. 13, 5, S. 279
D.K. 678.744

E. Ionescu, V. Preda: **Die Ammonisierung des Superphosphats mit Ammoniakaten.**

Es werden die Ergebnisse der Labor- und grosstechnischen Versuche der Ammonisierung des Superphosphats und der Erzeugung eines Mischdüngemittels $N : P_2O_5 = 1 : 3$ dargelegt. Diese Ergebnisse wurden in einer Tellerkörnungsanlage durch das Besprengen des Superphosphats mit Ammonisierungslösung erzielt. Es wurde ein gekörntes Produkt mit ungefähr 4,5% assimilierbaren N und 15,5% P_2O_5 erzielt. Die Festigkeit der Körner wurde im Verhältnis zum einfachen granulierten Superphosphat weitgehend verbessert.

Rev. Chim. 13, 5, S. 270
D.K. 661.632.2: 631.893.12

G. Stănescu, M. Keul: **Die Infrarotabsorbtionsspektren einiger Derivate der Indanserie.**

Im Aufsatz werden die Infrarotabsorbtionsspektren des Indans, 1- und 2-Phenilindans und 1,3-Diphenylpropans studiert, wobei die charakteristischen Bänder, die zum Nachweis dieser Substanzen in Reaktionsgemischen dienten, festgestellt wurden. Durch die Verwendung der Absorbtionskoeffizienten bei den charakteristischen Wellenlängen, wurde ein Bestimmungsverfahren des 1- und 2-Phenylindans entwickelt.

Rev. Chim. 13, 5, S. 294
D.K. 547.665: 547.638.1: 545.82

SOMMAIRE

I. Grigoriu, L'équipement des usines de soude calcinée comme objet du réglage automatique complèxe 257

L. Esayan, Les bases théoriques et empiriques de l'évaluation rapide des équipements dans l'industrie chimique 263

E. Ionescu, V. Preda, Ammonisation du superphosphate par ammoniacates 270

T. Ambruş, L. Tincu, A. Velniceriu, L. Gavăt, Contributions à la synthèse du fongicide Captan. Note II. Obtention de la *N*-trichlorométhyltiotétrahydrophtalimide 275

L. Alexandru, M. Opriş, Synthèse du polyvinylalcool. Note VII. Étude sur l'influence du milieu de polymérisation de l'acétate de vinyle 279

St. Anastasiu, R. Iordănescu, V. Vasilache, Nouveaux aspects de l'obtention des toiles du type artificiellement salies, en vue de déterminer la capacité de lavage. Note I 282

I. Pitis, Contributions à l'étude de l'efficacité de certains fongicides avec applications dans l'industrie 289

LABORATOIRE

G. Stănescu, M. Keul, Spectres d'absorption en infrarouge de quelques dérivés de la série de l'indane 294

O. Frehden, A. Ovanezian, Dosage volumétrique du fer par réduction sélective à l'éponge d'argent 298

GUIDE DU JEUNE INGENIEUR

Fr. Nan, Amélioration des produits et de la technologie dans le domaine des résines uréo-formaldéhydes 304

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. Socolovschi, Une méthode de dosage volumétrique indirect des phosphates 306

PROTECTION DU TRAVAIL 307

CHRONIQUE 308

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 310

DOCUMENTATION 314

COMPTES-RENDUS 317

L. Esayan: **Les bases théoriques et empiriques de l'évaluation rapide de la valeur des équipements dans l'industrie chimique.**

La rapidité nécessaire et la grandeur de l'erreur admissible dans une étude techno-économique permettent d'évaluer les équipements par des méthodes simples, dont le résultat doit être la réduction du délai nécessaire à la projection. Le but de cet article est de pourvoir ces méthodes d'une base théorique et de présenter une méthode originale de calcul rapide et assez précis de la valeur globale des équipements d'une installation chimique.

Rev. Chim. 13, 5, p. 263
C.D. 66.013.5.003

L. Alexandru, M. Opriş: **Synthèse du polyvinylalcool. Etude sur l'influence du milieu de polymérisation de l'acétate de polyvinyle.**

On a étudié l'influence du milieu de polymérisation sur le polyvinylacétate et le polyvinylalcool obtenu du premier. On a également étudié la polymérisation de l'acétate de vinyle dans des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, alcools, polyalcools, cétones, esters et l'influence du milieu de polymérisation sur le degré de polymérisation, la constance de la réaction de transfert, le degré de ramification et la cristallinité du polyvinylalcool obtenu.

Rev. Chim. 13, 5, p. 279
C.D. 678.744

E. Ionescu, V. Preda: **Ammonisation du superphosphate par ammoniacates.**

Cet article présente les résultats des essais de laboratoire et industriels d'ammonisation du superphosphate pour améliorer les qualités et pour obtenir un engrais mixte $N : P_2O_5 = 1 : 3$. Celui-ci a été réalisé dans l'installation de granulation en pulvérisant le superphosphate d'une solution d'ammonisation. On a obtenu un produit granulé à environ 4,5 % N et 15,5 % P_2O_5 assimilable, la résistance des granules étant beaucoup améliorée par rapport au superphosphate simple granulé.

Rev. Chim. 13, 5, p. 270
C.D. 661.632.2 : 631.893 12

G. Stănescu, M. Keul: **Spectres d'absorption en infrarouge de quelques dérivés de la série de l'indane.**

On a étudié les spectres d'absorption en infrarouge de l'indane, des 1- et 2-phénylindanes et du 1,3-diphénylpropane, en établissant les bandes caractéristiques qui ont servi à identifier ces substances dans des mélanges de réaction.

En utilisant les cœfficients d'absorption aux longueurs d'ondes caractéristiques, on a mis au point la méthode de dosage des 1- et 2-phénylindanes.

Rev. Chim. 13, 5, p. 294
C.D. 547.665 : 547.638.1 : 545.82

CONTENTS

I. Grigoriu, The equipment of soda ash works as an object of complex automatic adjustment.... 257

L. Esayan, The theoretical and empirical bases for the rapid valuation of the equipment used in the chemical industry 263

E. Ionescu, V. Preda, Ammoniation of superphosphate with ammoniates 270

T. Ambruş, L. Tincu, A. Velniceriu, L. Gavăt, A contribution to the synthesis of the fungicide Captan. Note II. The obtention of *N*-trichloromethylthiotetrahydrophtalimide..... 275

L. Alexandru, M. Opriş, The synthesis of polyvinyl alcohol. Note VII. The influence of the polimerisation medium of vinyl acetate 279

St. Anastasiu, R. Iordănescu, V. Vasilache, New aspects concerning the obtention of artificially dirtied linen type in order to determine the washing power. Note I..... 282

I. Pitiş, Contributions to the study of the efficiency of some fungicides with industrial applications.. 289

LABORATORY

G. Stănescu, M. Keul, The infra-red absorption spectre of some derivatives of the indane series 294

O. Frehden, A. Ovanezian, The volumetric determination of iron by selective reduction with silver sponge 298

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

Fr. Nan, The improvement of products and technology in the field of urea-formaldehyde resins.... 304

BRIEF REPORTS

R. Socolovschi, A method for the indirect volumetric determination of phosphates..... 306

LABOUR PROTECTION 307

CHRONICLE 308

ECONOMIC NEWS 310

DOCUMENTATION 314

BOOK REVIEWS 317

L. Esayan: **The theoretical and empirical bases for the rapid valuation of the equipment used in the chemical industry.**

The rapidity requirements as well as the value of the admissible error in a technical-economic study allow the valuation of equipment by easy methods likable to reduce the projecting time. The purpose of this paper is to ensure a theoretical basis to these relations and to present an original method for the rapid and accurate calculus of the total value of chemical plants.

Rev. Chim. 13, 5, p. 263
D.C. 66.013.5.003

L. Alexandru, M. Opriş: **The synthesis of polyvinyl alcohol.** Note VII. **The influence of the polymerization medium of vinyl acetate.**

The authors studied the influence of the polymerization medium on polyvinyl acetate and polyvinyl alcohol obtained, thereof. These studies also referred to the polymerization of vinyl acetate in aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols, polyols, cetones, esthers as well as the influence of the polymerization medium on the polymerization degree, the constance of the transfer reaction, the ramification degree and the crystallinity of polyvinyl alcohol obtained.

Rev. Chim. 13, 5, p. 279
D.C. 678.744

E. Ionescu, V. Preda: **Ammoniation of the superphosphate with ammoniates.**

The paper contains the results of laboratory and industrial tests concerning the ammoniation of superphosphate in order to improve its qualities and to obtain a mixed fertilizer $N : P_2O_5 = 1 : 3$. This was achieved in the granulating installation by spraying the superphosphate with an ammoniating solution. A granulated product with approximately 4,5% N assimilable and 15,5 % P_2O_5 was obtained, the resistance of granules being considerably improved as compared to the simple granulated superphosphate.

Rev. Chim. 13, 5, p. 270
D.C. 661.632.2 : 631.893.12

G. Stănescu, M. Keul: **The infra-red absorption of the indane series.**

This study concerned the infra-red absorption spectra of indane, 1- and 2-phenylindanes and 1,3-diphenylpropane, establishing the characteristic bands which were used to identify these substances in reaction mixtures.

The method for determining the 1- and 2-phenylindanes has been established by using absorption coefficients on the characteristic wavelengths.

Rev. Chim. 13, 5, p. 294
D.C. 547.665 : 547.638.1 : 545.82

I. Grigoriu

Utilajul uzinelor de sodă calcinată, considerat obiect al reglării automate complexe

În luna noiembrie 1961, agenția TASS a anunțat că, la Combinatul de sodă Slaviansk din U.R.S.S. s-a realizat conducerea procesului tehnologic de fabricare a sodei calcinate, după procedeul amoniacal, pe baza indicațiilor unei mașini de calcul electronice din Kiev.

Această funcționare a unei uzine chimice, timp de 48 de ore pe baza indicațiilor unei mașini de calcul, reprezintă saltul calitativ, de la automatizarea parțială a proceselor tehnologice, la automatizarea complexă a unei uzine chimice.

Saltul de la automatizarea parțială, la automatizarea complexă a fost precedat de următoarele etape de analiză a procesului tehnologic de fabricare a sodei calcinate:

1. Procesul tehnologic a fost echivalat cu un *sistem multipolar*, caracterizat prin intrări și ieșiri ale *fluxurilor de materiale* și forme de energie. În figura 1 se arată sistemul multipolar de fluxuri al unei uzine de sodă calcinată.

2. Au fost analizate *fluxurile de informații*, necesare comandării procesului tehnologic, sub formă de informație primară, informații prelucrate, hotărîri asupra modului de dirijare a procesului, semnale de comandă și acțiuni de reglare.

3. Au fost realizate *mijloacele de automatizare* a fazelor de producție, specifice uzinelor de sodă, elaborînd mijloacele de obținere a informațiilor, telemăsuri și reglare automată care sînt în funcțiune și la Uzina de produse sodice Govora din R.P.R.

4. Au fost identificate valorile medii ale parametrilor, regimurile de lucru ale utilajelor chimice și comenzile care permit respectarea condițiilor tehnice de calitate a produsului sau productivitatea utilajului.

5. Complexitatea procesului tehnologic al sodei calcinate nu permite elaborarea unei *acțiuni de comandă manuală* care să țină seamă de următorii factori:

— caracteristicile materiei prime;
— acțiunile perturbatoare;
— condițiile de desfășurare a procesului tehnologic;
— corelația dintre utilajele din fluxul tehnologic.

6. Au fost elaborate studii în cadrul institutului NIOHIM privind descrierea matematică a proceselor care se desfășoară în următoarele utilaje tehnologice cheie:

— coloanele de carbonatare;
— instalația de absorbție;
— instalația de distilare.

Exploatarea uzinelor de sodă automatizate parțial a arătat că îndeplinirea condițiilor tehnice care determină cantitatea și calitatea produsului nu este suficientă și trebuie să se țină seama de *condițiile tehnico-economice* (randamente, preț de cost). Au fost necesare studii pentru determinarea comenzilor care urmează a fi date proceselor tehnologice pentru a se obține valoarea maximă a randamentelor și deci valoarea minimă a prețului de cost.

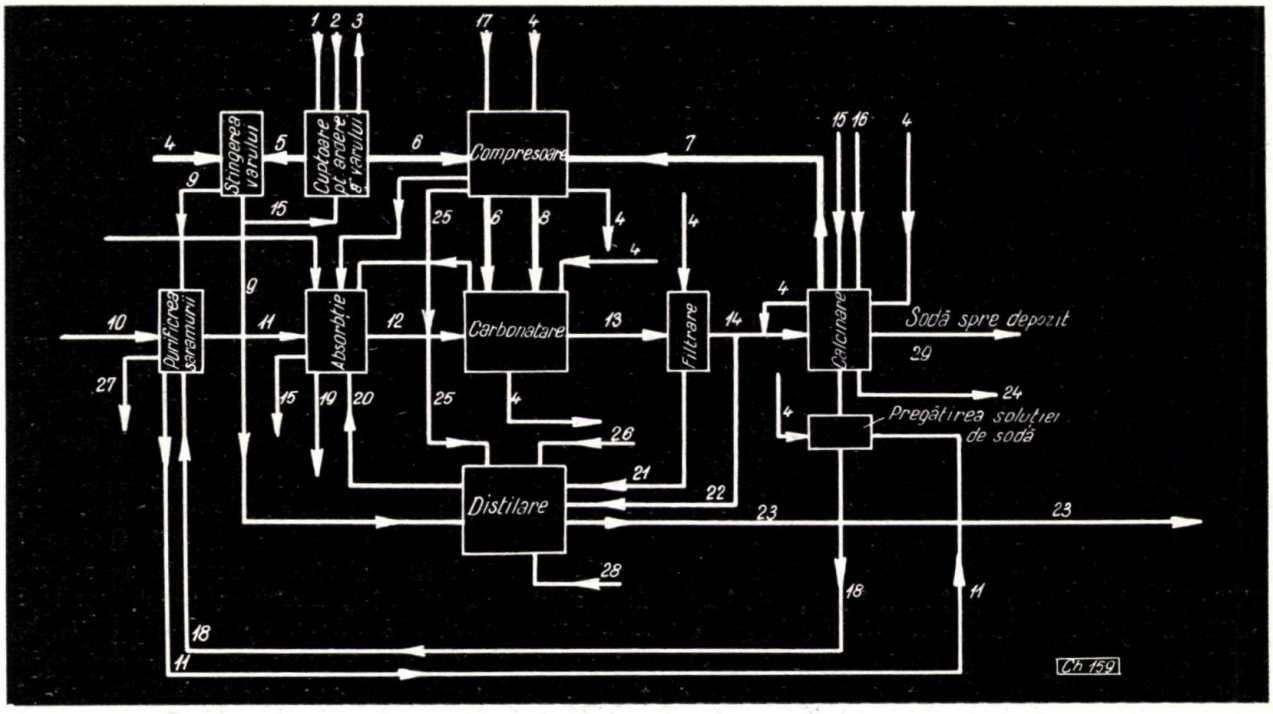


Fig. 1. Sistemul multipolar de fluxuri în tehnologia sodei calcinate:

1 — calcar; *2* — cocs; *3* — gaze în atmosferă; *4* — apă; *5* — var; *6* — gaze de la cuptorul de var; *7* — gaze de la cuptorul de sodă; *8* — amestec de gaze; *9* — lapte de var; *10* — saramură; *11* — saramură purificată; *12* — saramură amoniacală; *13* — suspensie de bicarbonat de sodiu; *14* — bicarbonat de sodiu; *15* — aer; *16* — combustibil; *17* — abur; *18* — soluție de sodă; *19* — gaze inerte; *20* — amoniac — bioxid de carbon; *21* — lichid de filtrare; *22* — lichid diluat; *23* — clorură de calciu; *24* — gaze arse; *25* — abur laminat; *26* — abur de la turbină; *27* — reziduu; *28* — amoniac soluție; *29* — sodă calcinată.

Exprimarea sub formă matematică a indicilor de eficiență tehnico-economică a fost posibilă numai după cunoașterea ecuațiilor de legătură între caracteristicile materiilor prime, caracteristicile produsului finit, parametrii procesului tehnologic, acțiunile perturbatoare, acțiunile de comandă și timpul.

Automatizarea complexă a uzinelor de sodă a început acum cînd în afară de factorii tehnici (stabilitatea procesului de reglare, alura procesului tranzitoriu, rapiditatea și precizia de acționare) s-au luat în considerare factorii economici (randament și preț de cost).

Sistemul de comandă a unei uzine de sodă automatizată complex a fost conceput să primească un număr mare de informații tehnice și economice pe care le prelucrează cu ajutorul *algoritmului de comandă*, în acțiuni de comandă capabile să asigure valoarea maximă a indicilor de eficiență tehnico-economică.

Algoritmul de comandă este definit de S a l o d n i k o v V. V. [1] drept totalitatea operațiilor matematice și logice, conform cărora se prelucrează informațiile cu privire la procesul tehnologic, pentru ca prin comandă să se asigure indicii extremali sau de eficiență tehnico-economică compatibili cu legăturile și restricțiile care rezultă din procesul tehnologic și calitatea produsului finit.

Prin colaborarea dintre tehnologi și economiști au fost elaborate, pentru procesul de fabricație a sodei amoniacale, ecuațiile care exprimă analitic interdependența dintre factorii economici și factorii tehnici.

Procesele tehnologice sînt analizate de obicei în lumina bilanțurilor de materiale și a bilanțurilor termice care permit trasarea unor *caracteristici statice* ale utilajului respectiv.

În Revista de Chimie nr. 10/1960 au fost arătate eforturile făcute de cercetătorii sovietici de la VISP (M a x i u t a, V. T., S c e t i n s k i, V. U., L i s, F. E., P o t r a ș k o v, V. T., T i u t i u n i k o v, A. B., B u h a n c e v, G. V.) din anul 1952 pentru a determina *caracteristica dinamică* a diferitelor utilaje din industria sodei.

Acolo unde determinarea caracteristicilor dinamice nu s-a putut face pornind de la ecuațiile diferențiale, deduse din derivarea bilanțurilor termice sau a bilanțurilor de materiale, au fost făcute încercări experimentale pentru determinarea alurii proceselor tranzitorii, a funcțiilor de transfer și a caracteristicilor de frecvență.

Ar fi fost util ca aceste studii să fie începute și la uzinele de sodă din R.P.R., fiindcă materialul statistic asupra caracteristicilor dinamice ale utilajului chimic, considerat ca obiect al reglării automate parțiale, ar fi fost util la elaborarea algoritmului de comandă a automatizării complexe.

Uzina de sodă calcinată este un exemplu tipic de sistem de elemente interdependente, care trebuie analizate prin metodele statisticii matematice, în vederea automatizării complexe, din cauză că îndeplinește următoarele condiții:

— procesul de fabricație elaborat în 1864 a atins un nivel de dezvoltare tehnică foarte ridicat;

— gradul înalt de mecanizare a redus mult intervenția omului în procesul de fabricație;

— capacitatea de producție este mare și este concentrată într-un număr mic de uzine chimice de bază;

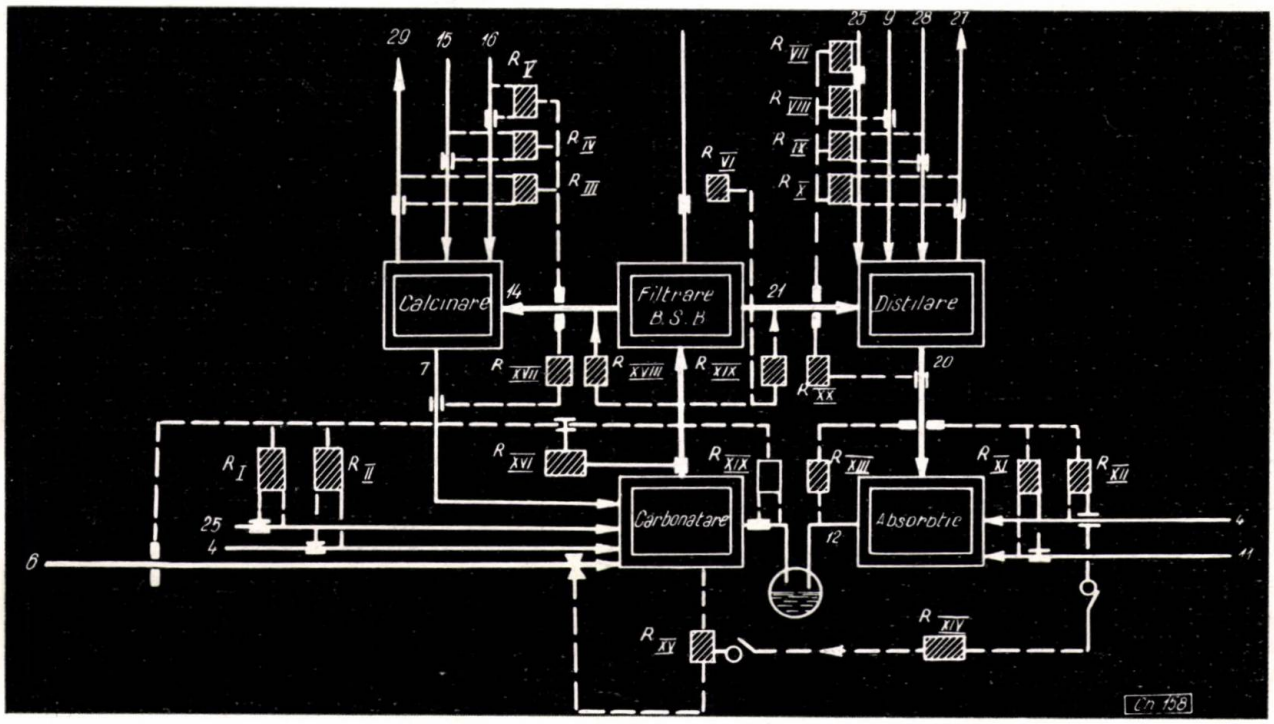


Fig. 2. Schema de reglare automată a fabricației sodei calcinate:

R_I – abur la compresor; R_{II} – apă la coloane; R_{III} – producție de sodă; R_{IV} – combustie; R_V – combustibil; R_{VI} – energie electrică; R_{VII} – abur la distilare; R_{VIII} – lapte de var la distilare; R_{IX} – amoniac soluție; R_X – leșie finală; R_{XI} – saramură purificată; R_{XII} – apă de răcire-absorbție; R_{XIII} – saramură amoniacală; R_{XIV} – regim de vară (temp. apă); R_{XV} – regim de iarnă (debit CO_2); R_{XVI} – suspensie de bicarbonat; R_{XVII} – gaze de la cuptorul de var; R_{XVIII} – bicarbonat de sodiu brut; R_{XIX} – lichid filtre; R_{XX} – amoniac gazos și bioxid de carbon.

– trebuie obținută o reducere a prețului de cost al produsului, care este bine cunoscut în elementele sale constitutive, pe bază de date stabilite, comparativ și cu ale altor uzine similare;

– a fost realizată automatizarea parțială a fazelor principale de producție – și a fiecărui parametru – conform figurii 2;

– procesul de producție este continuu și se bazează în mare măsură pe reacțiile dintre fluide;

– utilajul liniilor de sodă este tipizat pe plan mondial și are caracteristici statice și dinamice stabile;

– parametrii care caracterizează procesul tehnologic se pot măsura precis, continuu și fără inerție.

În timp ce automatizarea complexă impune înlocuirea parțială a utilajelor, pentru atingerea unui nivel ridicat de organizare în alte tehnologii, în uzinele de sodă sînt necesare numai inițiativă, perseverență și un plan de introducere a automatizării cu un efort de investiții minim.

Regimul de lucru optim din punct de vedere tehnico-economic al unei uzine de sodă calcinată este caracterizat de anumiți parametri care variază în timp și de derivata sau integrala în timp a acestor parametri.

Modificarea condițiilor de lucru produce schimbarea regimului optim, iar sistemele de reglare automate care mențin constanți parametrii sau îi fac să varieze după un program prevăzut anticipat, nu pot asigura un regim optim.

Analizîndu-se algoritmele pentru mașinile de comandă destinate automatizării complexe a uzinelor de sodă s-a tras concluzia că trebuie folosită inițial o *mașină de calcul numerică universală-rapidă*, care asigură minimum 10 000 operații/s și care trebuie să îndeplinească următoarele funcții:

– să supravegheze totalitatea mijloacelor de automatizare parțială;

– să modifice programele regulatoarelor locale;

– să prelucreze statistic informațiile privind procesul tehnologic;

– să elaboreze comanda pentru optimalizarea procesului de producție prin conectarea sistematică a fluxurilor de material și energetice care pot compensa influențele factorilor perturbatori.

Structura medie a prețului de cost al unei tone de sodă calcinată este următoarea:

1. Costul materiilor prime și auxiliare	35,7%
2. Costul energiei electrice și termice	33,2%
3. *Costul pierderilor de materii prime și energie*	5,2%
4. Costul forțelor de muncă	3,1%
5. Costul cheltuielilor de secție și amortismente	14,1%
6. Costul cheltuielilor de întreprindere	8,7%
Total	100,0%

Se remarcă că au fost separate costurile de materii prime și energie, corespunzătoare procesului tehnologic funcționînd în regim optim, de *pierderile* pe care le provoacă acțiunile perturbatoare și care ar putea fi evitate prin introducerea automatizării complexe.

Biroul experimental pentru proiectarea automatizărilor OKBA din U.R.S.S. a stabilit, pentru prima oară la Combinatul de îngrășăminte azotoase Lisiciansk, variația costurilor pentru materii prime, energie și pierderi, în funcție de acțiunile perturbatoare și de regimul de funcționare a instalației, variabil în timp. S-a constatat că cheltuielile pentru

forţele de muncă, amortismentele, cheltuielile de secţie şi de întreprindere se pot considera constante la procesele chimice mecanizate şi automatizate parţial.

Pentru ca preţul de cost al prelucrării să fie un criteriu obiectiv de apreciere tehnico-economic au fost separaţi factorii care depind de cheltuieli directe, pierderi, calitatea produsului şi randament, în funcţie de acţiunile perturbatoare şi de acţiunile de reglare.

La uzinele de sodă procesul tehnologic este complex, numărul acţiunilor perturbatoare este mare şi preţul de cost este influenţat simultan de toate perturbaţiile şi de aceea nu au putut fi scrise ecuaţiile diferenţiale cu coeficienţi constanţi sau cu variaţie în timp prescrisă.

Caracteristicile statice şi dinamice ale utilajelor chimice se modifică cu timpul şi de aceea şi regimul optim al procesului tehnologic, inclusiv algoritmul de comandă, trebuie să se schimbe.

Procesul tehnologic chimic din uzinele de sodă a fost analizat şi caracterizat din punctul de vedere al posibilităţilor introducerii automatizării complexe, prin indicii propuşi de L i e b e r m a n, M.D. şi exprimaţi prin relaţiile:

$$m = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}p} \cdot \frac{p_{0\,med}}{P_{0\,med}},$$

$$n = \frac{\mathrm{d}p_0}{\mathrm{du}} \cdot \frac{a_{med}}{p_{0\,mep}},$$

în care:

m este coeficientul de instabilitate a valorii optime;
n — coeficientul de sensibilitate a procesului faţă de perturbaţii;
$p_{0\,med}$ — valoarea medie a parametrului procesului;
$P_{0\,med}$ — valoarea medie a preţului de cost;
a_{med} — valoarea medie a acţiunii perturbatoare.

Valorile m şi n depind numai de utilajul tehnologic adaptat şi cu cît sînt mai mici, cu atît condiţiile privind precizia sistemului de comandă sînt mai puţin stricte, iar procesul este mai puţin sensibil la perturbaţiile exterioare.

Dacă $m = 0$, procesul este autoreglabil şi nu are nevoie de comandă. Dacă $n = 0$, regimul optim este stabil faţă de parametrul respectiv şi nu este nevoie de optimalizare, fiind suficientă stabilirea parametrului.

În cazul cînd $m \neq 0$ şi $n \neq 0$ a fost nevoie să se stabilească o relaţie analitică între valoarea optimă a parametrilor şi valorile acţiunilor perturbatoare — care să permită cu ajutorul unei maşini de calcul electronic să se determine corelaţiile — şi deci să servească drept *regulator autoajustabil.*

Din studiile lui T i u t i u n i k o v, A. B. şi P o t r a ş k o v, V. I. [11] rezultă că NIOHIM a folosit pentru rezolvarea problemei automatizării complexe a uzinei de sodă calcinată un criteriu tehnico-economic diferit de cel folosit la automatizarea uzinelor de îngrăşăminte azotoase (preţul de cost), şi anume *coeficientul de utilizare a sodiului.*

Procedeul amoniacal de fabricare a sodei constă în carbonatarea cu bioxid de carbon a unei soluţii amoniacale de saramură concentrată şi se bazează pe reacţia de dublu schimb:

$$NaCl + NH_4 \cdot HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Rezultatele experimentale ale cercetărilor lui F e d o t i e f f se pot reprezenta grafic, cu ajutorul unui sistem de coordonate cu patru axe constituind laturile unui octaedru regulat, pentru a se afla condiţiile de optimalizare.

Practic se urmăreşte obţinerea unei cantităţi maxime de bicarbonat de sodiu solid şi procesul dublei transformări este caracterizat de următorii coeficienţi:

$$U_{Na} = \frac{100\,(Cl - Na)}{Cl}$$

$$U_{NH_4} = \frac{100(NH_4 - HCO_3)}{NH_4}$$

în care:

U_{Na} este coeficientul de utilizare a sodiului;
U_{NH_4} — coeficientul de utilizare a amoniacului;
Cl, Na, NH_4 şi HCO_3 — echivalenţii-gram ai ionilor respectivi conţinuţi în 1 000 ml/apă.

Raportul $NaCl/NH_3$ se menţine între 1,08—2,19 pentru a se obţine o cît mai completă utilizare a NH_3 (peste 95,1%).

Gradul de utilizare a NH_4 depinde mult şi de raportul molar între NaCl şi NH_4HCO_3 iar practic se foloseşte domeniul în care U_{Na} şi U_{NH_4} sînt mai mari decît 75%, ceea ce impune să fie folosite cel puţin 267 g NaCl şi 71,7 g NH_4 la 1 000 ml apă.

Cantitatea de sare care se transformă în bicarbonat de sodiu, exprimată în procente, poartă denumirea de *coeficient de utilizare a sodiului* şi are o valoare maximă, pe cînd coeficientul de utilizare a amoniacului creşte continuu.

Preţul de cost al amoniacului fiind mult mai mare decît al sării se lucrează practic cu un exces de sare, pentru obţinerea unui randament maxim în folosirea amoniacului.

Creşterea temperaturii la 32°C face ca randamentul în bicarbonat de sodiu să fie maxim ($U_{Na} = U_{NH_4} = 84\%$), iar la temperaturi superioare U_{Na} scade.

După carbonatarea la 30°C se face o răcire intensă la 15—20°C şi atunci se poate presupune că 79,8% din sarea introdusă în reacţie se obţine sub formă de bicarbonat de sodiu. Aceasta reprezintă un consum specific de 1,312 t NaCl/t sodă, dar în uzinele neautomatizate se înregistrează în mod curent consumuri variind între 1,440—1,500 t NaCl/t Na_2CO_3.

Prin automatizarea complexă se scontează a se obţine o reducere a consumului specific de sare la 1,389 t NaCl/t Na_2CO_3, ceea ce reprezintă circa 5% din consumul de sare economic.

Maşina de calcul electronică a fost folosită pentru a îndruma pe dispecer la stabilirea dispoziţiilor ce

trebuie date mai ales în perioadele de avarie, oprire sau pornire — ținînd seamă de următorii factori:

— debitul și concentrația în NaCl a saramurii epurate;

— temperatura apei de răcire;

— concentrația bioxidului de carbon obținut de la cuptoarele de var;

— debitul și concentrația în CaO a laptelui de var;

— concentrația CO_2 obținut de la calcinatorul de sodă;

— debitul și parametrii aburului folosit la distilarea amoniacului.

Dispecerul trebuie să rezolve un sistem format din șapte ecuații, și anume:

a) Gradul de carbonatare depinde de *p*H-ul leșiei-mumă și de temperatură, prin relația:

$$R = 186{,}3 - 23{,}4(p\mathrm{H} - 7{,}5) - 0{,}262(t_C - 32) \quad (1)$$

în care:

R este gradul de carbonatare a suspensiei, %;

t_C — temperatura suspensiei, °C.

b) *p*H-ul leșiei-mumă exprimat prin relația:

$$p\mathrm{H} = f_1\left(R_1, R_2, C_1, C_2, t, t_C, C_3, k, \frac{G_{CO_2}}{G_{NH_3}}\right) \quad (2)$$

c) Indicele de utilizare a sodiului, exprimat prin relația:

$$U_{Na} = f_2\left(R_1, R_2, C_1, C_2, t, t_C, C_3, k, \frac{G_{CO_2}}{G_{NH_3}}\right) \quad (3)$$

în care:

R_1 este debitul de bioxid de carbon de la calcinator, Nm^3/h;

R_2 — debitul de bioxid de carbon de la cuptoarele de var, Nm^3/h;

C_1 — concentrația de bioxid de carbon în gazele de la calcinator, % vol;

C_2 — concentrația de bioxid de carbon în gazele de la cuptorul de var, % vol;

t — temperatura saramurii amoniacale intrată în coloană, °C;

C_3 — titrul de amoniac în saramura amoniacală, DN;

k — gradul de carbonatare preliminară a saramurii amoniacale la intrarea în coloană, %;

G_{CO_2} — debitul de bioxid de carbon introdus în coloanele de carbonatare cu gazele, kg/h;

G_{NH_3} — debitul de amoniac introdus în coloanele de carbonatare cu saramura amoniacală, kg/h.

d) Concentrația în bioxid de carbon a gazelor care ies din coloanele de carbonatare, calculată cu relația:

$$C_{CO_2} = f_3(C^i_{CO_2}, C^e_{CO_2}, G_{CO_2}, G^a_{CO_2}) \quad (4)$$

în care:

$G^a_{CO_2}$ este debitul de CO_2 care se preia de saramura amoniacală în coloanele de carbonatare, kg/h;

C și G — concentrațiile și debitele de CO_2 care intră și ies din coloane și care provin de la cuptoarele de var sau calcinatoare, în procente volumetrice și kg/h.

e) Titrul de amoniac al leșiei cu suspensie de bicarbonat calculat cu relația:

$$C_{NH_3} = 92{,}0 + 1{,}7(U_{Na} - 71{,}5) - (R \cdot 190) + \\ + 0{,}44(C_{Cl} - 95) + 0{,}25(t_C - 25) \quad (5)$$

f) Titrul în clor al leșiei cu suspensie de bicarbonat, calculat cu relația:

$$C^e_{Cl} = C^i_{Cl}\left(1 + 0{,}89\,\frac{R - k}{100}\right) \quad (6)$$

în care *e* și *i* indică concentrațiile în clor la intrarea și respectiv ieșirea din coloane.

g) Debitul de bioxid de carbon absorbit în coloane se determină cu relația:

$$G^a_{CO_2} = L \cdot \left(\frac{R \cdot C_{NH_3} \cdot C^i_{Cl}}{100 \cdot C^e_{Cl}} - C^s_{CO_2}\right) \text{kg/h} \quad (7)$$

în care:

L este debitul de saramură amoniacală care intră în coloanele de carbonatare, m^3/h;

C_{CO_2} — concentrația CO_2 în saramura amoniacală care intră în coloane, DN.

Introducerea mașinii de calcul electronice pentru automatizarea complexă a procesului tehnologic de fabricare a sodei amoniacale a fost posibilă numai după stabilirea de către NIOHIM, în colaborare cu Combinatul de sodă din Slaviansk, a coeficienților numerici la cele șapte ecuații care caracterizează regimul optim.

În afara *caracteristicilor statice* au fost întocmite *caracteristicile dinamice* în cazul cînd variază următorii parametri:

— concentrația în CO_2 a gazelor care ies din coloană, 8—16%;

— temperatura suspensiei care iese din coloană, 25—30°C;

— titrul în amoniac al saramurii amoniacale care intră în coloană.

Au fost stabilite, de asemenea, ecuațiile care exprimă caracteristicile statice ale instalației de absorbție și bilanțul de materiale al întregii secții.

Sînt în curs cercetări pentru exprimarea matematică a procesului de cristalizare, ținînd seamă de parametrii procesului de carbonatare, intensitatea absorbției bioxidului de carbon la vîrful coloanei și intensitatea răcirii la începutul zonei de precipitare.

În conducerea procesului au fost acceptate drept condiții limită, concentrația de amoniac în lichidul după absorberul doi și pierderile de amoniac prin spălătorul de gaze de coloană.

Pentru secția de filtrare și spălare a fost, de asemenea, stabilită relația pierderilor de bicarbonat de sodiu în secție:

$$\Pi = f\left(\Pi_k, t, p, L \cdot \frac{L_v}{L_f}\right) \text{kg/t}, \quad (8)$$

în care:

Π_k este indicele de calitate a cristalelor de bicarbonat de sodiu brut, după E. S. Neno;

t — temperatura apei de spălare, °C;

p — vacuumul la filtru, mm col. Hg;

L_f — debitul de suspensii, m^3/h.

Condiţiile limită ale procesului de filtrare şi spălare sînt: concentraţia ionilor de clor şi umiditatea.

Toate aceste calcule au servit la stabilirea algoritmului de comandă care, ţinînd seama de variaţia condiţiilor exterioare şi de condiţiile limită impuse, asigură *indicele optim de utilizare a sodiului.*

Sarcina trasată de Congresul al III-lea al P.M.R. de introducere a automatizării complexe a proceselor de producţie continue în industria chimică nu se poate îndeplini fără o analiză temeinică a stadiului actual al automatizării complexe a uzinelor de sodă din U.R.S.S.

Experienţa căpătată prin folosirea maşinilor de calcul numeric de la Institutul de fizică atomică CIFA la rezolvarea algoritmului de comandă a Uzinei de sodă Govora va fi utilă pentru extinderea acestei importante verigi a tehnicii noi la proiectarea altor uzine chimice noi.

Bibliografie

1. Solodovnikov, V. V. Cu privire la unele probleme ştiinţifice şi tehnice în legătură cu automatizarea complexă a uzinelor.
2. Dudnikov, E. G., Unele probleme privitoare la automatizarea complexă a proceselor tehnologice continue.
3. Liberman, H. D., Unele probleme generale privind automatizarea complexă.
4. Dovkin, V. M., Alegerea şi reglarea automată a regimurilor optime la uzinele chimice.
5. Maxiuta, V. T., Scetinski, V. V., Automatizarea complexă a întreprinderilor cu procese continue.
   Din Culegerea de articole *Automatizarea în industria chimică*, OKBA, vol. 3, 1959 a Comitetului de Stat pentru chimie de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S.
6. *** Automatizarea proceselor industriale. În: Culegere de articole de V. A. Trapeznikov, Ed. Acad. de ştiinţe U.R.S.S., 1956.
7. *** Automatizarea uzinelor chimice şi petrochimice. În: Culegere de articole de H. I. Festa, Ed. Metalurghizdat, 1958.
8. *** Automatizarea proceselor industriale în industria chimică, Ed. Tula, 1958.
9. Losievski, V. L., Lisokin L. G., Probleme de automatizare ale proceselor de producţie continue, Ed. Acad. de ştiinţe a U.R.S.S., 1960.
10. *** Lucrările NIOHIM, vol. X şi XI, GHI 1957 şi 1958.
11. Tiutiunikov, A. B., Potraşkov, V. I., Despre automatizarea complexă a uzinelor de sodă. În: Ind. chimică nr. 8, aug. 1961.

O instalaţie pentru fabricarea negrului de fum de furnal folosind ca sursă de carbon fracţiuni petroliere în locul gazelor naturale a fost pusă în funcţiune anul trecut, cu o capacitate de producţie iniţială de 25 000 t. În această instalaţie se pot produce următoarele tipuri de negru de fum:

— un negru de fum cu o mare rezistenţă la abraziune (tip HAF), folosit la fabricarea articolelor de cauciuc, pentru care se cere o rezistenţă bună la frecare;

— un negru de fum cu o rezistenţă medie la abraziune (tip SRF), folosit la fabricarea camerelor de aer;

— un negru de fum care conferă cauciucului o bună rezistenţă la încălzire şi o mare uşurinţă la extrudere şi prelucrare (tip FEF), folosit la confecţionarea camerelor de aer din butil-cauciuc, precum şi la confecţionarea izolatoarelor electrice;

— un negru de fum de o mare fineţe, care înlocuieşte pe cel de canal (ISAF) şi care se foloseşte la fabricarea anvelopelor din cauciuc natural şi a benzilor transportoare, cărora le prelungeşte durata de funcţionare.

Instalaţia recent construită se deosebeşte de alte instalaţii pentru fabricarea negrului de fum de furnal printr-o automatizare a controlului calitativ şi prin măsurile luate în ceea ce priveşte filtrarea gazelor şi manipularea produselor finite, fără pierderi şi răspîndiri în zonele de lucru.

Procesul de fabricaţie constă în cracarea unor fracţiuni petroliere aromatice în nouă reactoare astfel construite încît să producă fie negru de fum de tipurile HAF şi ISAF, fie de tipurile FEF şi ISAF. Materia primă este cracată la temperatura de 1 650°C, realizată prin arderea păcurii. Dozajul aerului, al păcurii şi al materiilor prime se realizează cu o mare precizie, întrucît de aceşti parametri depind caracteristicile şi calitatea produselor obţinute. Gazele de ardere conţinînd vapori de apă şi particule de negru de fum, rezultate din reactoare, sînt trimise, după o răcire la circa 230°C în instalaţia de separare a negrului de fum. Separarea particulelor se face în aceste instalaţii în două etape. În prima etapă în care se reţin 85% din cantitatea de negru de fum produsă, gazele sînt trecute printr-o baterie de opt cicloane colectoare, în care particulele de carbon sînt separate datorită forţei centrifuge. Apoi gazele sînt introduse — în etapa următoare — în două mari compartimente împărţite în mai multe camere conţinînd un mare număr de saci de filtrare, confecţionaţi din ţesături de sticlă. Aceşti saci care funcţionează cu intermitenţă reţin particulele cele mai fine de negru de fum, eliminînd din instalaţie numai gazele reziduale albicioase din cauza vaporilor de apă conţinuţi.

Din instalaţia de separare, particulele de negru de fum sînt trecute la instalaţia de condiţionare, în care negrul de fum se malaxează cu apă pentru aglomerare sub forma unor granule. Granulele astfel formate conţin circa 50% apă, fapt care duce la creşterea densităţii aparente a negrului de fum, de la 0,048 kg/l la 0,38 kg/l.

Uscarea granulelor se face în uscătoare continue cu un diametru de 2,4 m şi cu o lungime de 18 m, la temperatura de circa 200°C, obţinută cu ajutorul gazelor naturale.

Umiditatea granulelor scade prin uscare la sub 1%. Prin uscare, granulele se întăresc, se şlefuiesc şi sînt şi desprăfuite, fapt care duce la o manipulare mult mai curată a lor. Duritatea granulelor se realizează variat, după cerinţele beneficiarilor, în sensul că, pentru industria cauciucului instalaţia livrează granule mai dure, în timp ce pentru industria cernelurilor se livrează granule mai moi. Granulele finisate sînt transportate cu ajutorul unui elevator cu cupe, într-un buncăr cu o capacitate de 500 t, care dispune la partea inferioară de o instalaţie automată de încărcare în saci, precum şi de o instalaţie de încărcare în vrac, în vagoane speciale, fără degajare de praf. Cea mai mare dificultate în fabricarea negrului de fum o constituie asigurarea unei uniformităţi constante a calităţii produselor, problemă care a fost rezolvată printr-o automatizare totală a controlului de fabricaţie. În acest scop, uzina dispune de peste 1 100 de aparate de măsură, control şi reglare, electrice sau pneumatice, comandate de la patru panouri de comandă sinoptice. Separat de acestea, fiecare reactor este dotat cu un panou de control individual, pentru verificarea continuă a bunei funcţionări a admisiei, a proporţiei dintre componente şi a reacţiei.

La reactoare, debitele materiilor prime, presiunea şi alimentarea cu combustibil sînt reglate automat. Aceste dispozitive de control permit semnalarea instantanee a oricărei defecţiuni şi stabilirea cauzelor. Aparatura de măsură şi control este astfel concepută încît, în cazul defectării unui aparat, el este scos în mod automat din circuit şi înlocuit cu un element de rezervă. Înafara acestor măsuri, calitatea producţiei este controlată şi în laboratorul de control chimic şi fizic: la fiecare două ore, din procesul de fabricaţie se preiau mostre care sînt controlate ca atare şi în amestec cu cauciucul. Determinările curente făcute asupra negrului de fum sînt următoarele: suprafaţa specifică, diametrul mediu al particulei, puterea de absorbţie de ulei, conţinutul în materii volatile, puterea de acoperire, umiditatea, precum şi probe după amestecarea cu cauciucul pe valţ, vulcanizare etc., pentru a se vedea în ce măsură proprietăţile negrului de fum obţinut influenţează proprietăţile cauciucului la care a fost adăugat.

Atît gazele reziduale cît şi apele folosite la aglomerarea negrului de fum sînt astfel tratate, înainte de eliminare, încît ele nu mai conţin particule de negru de fum. Cea mai mare parte a instalaţiei este construită în aer liber, pe stelaje metalice dispunînd de cabine de comandă în care se găsesc panourile cu aparate de măsură şi control. Costul investiţiilor este de circa 5 milioane de ruble. Uzina dispune şi de un laborator de cercetări, în care se fac, la cererea consumatorilor, cercetări cu diverse sorturi de cauciucuri, în vederea stabilirii de reţete de amestec optim, în funcţie de caracteristicile dorite ale articolelor de cauciuc fabricate.

L. Esayan

Bazele teoretice și empirice pentru evaluarea rapidă a valorii utilajelor în industria chimică

Studiul tehnico-economic (STE) constituie prima etapă a lucrărilor de proiectare a unei fabrici chimice. Scopul unui STE este să prezinte procedeele de fabricație moderne, să aleagă pe cel mai economic și să-l amplaseze în locul cel mai indicat. Acest scop este atins dacă lucrarea stabilește, în primul rînd, în mod rapid și cu anumite aproximații valoarea investiției necesare și prețul de cost al produsului care se va fabrica după procedeul ales. Consecințele aproximației se reflectă în eroarea care afectează stabilirea valorii utilajelor și a prețului de cost. O aproximație de 5% asupra valorii utilajului este de obicei tolerată, deoarece efectul acestei aproximații asupra prețului de cost este și mai mic, avînd în vedere că valoarea totală a utilajelor intră în prețul de cost numai ca o cotă-parte (ca amortizare). În consecință, la o aproximație acceptată în calculul valorii totale a utilajelor, de 5%, corespunde pentru prețul de cost o eroare medie de 1,5%, dacă valoarea amortizărilor ar constitui 30% din valoarea prețului de cost (valoarea totală a utilajelor constituie de obicei cota cea mai importantă din valoarea investiției totale necesare). Această eroare se plasează sub limita curentă a erorii admise în STE.

Deși un STE ia de obicei ca bază de calcul o instalație sau un proiect existent, totuși metoda curentă de lucru constă în recalcularea tuturor utilajelor necesare, fără ca să se încerce calcularea prin relații matematice a greutăților individuale a utilajelor sau a greutății totale a utilajelor pentru capacitatea de producție cerută, atunci cînd se cunosc, pentru o capacitate de producție dată, fie greutățile individuale, fie greutatea totală a utilajelor. Cerințele de rapiditate și mărimea erorii tolerate calculate reclamă și motivează estimarea greutății totale a utilajelor (și deci a valorii lor) prin metode simple, care să permită scurtarea rațională a timpului necesar elaborării STE, fiind cunoscut că, din timpul necesar acestei elaborări, calculul utilajelor necesare ocupă partea cea mai importantă. În literatura tehnico-economică sînt expuse asemenea metode, a căror bază este însă numai empirică și din această cauză utilizarea lor duce deseori la rezultate grevate de erori netolerabile.

Scopul articolului de față este să asigure baza teoretică a relațiilor pentru calculul rapid al greutăților individuale ale utilajelor, permițînd astfel ameliorarea rezultatelor obținute, cît și prezentarea unei metode originale pentru calculul rapid și precis al valorii totale a utilajelor. Utilitatea relațiilor se evidențiază mai ales în cazurile în care este necesar să fie studiate mai multe variante de capacități de producție.

PRINCIPIUL METODEI

Se folosesc următoarele notații:

- g' — greutatea unui utilaj în instalația existentă (fizic sau în proiect);
- g'' — greutatea unui utilaj în instalația cerută;
- G' — greutatea totală a utilajelor instalației existente;
- G'' — greutatea totală a utilajelor instalației cerute, obținută prin metodele de calcul recomandate în acest articol;
- G_0 — greutatea totală a utilajelor instalației cerute, calculată prin metoda clasică de lucru;
- R — raportul între capacitatea de producție a instalației cerute și cea a instalației existente.

Calculul capacității de producție a instalației cerute se poate efectua în următoarele moduri:

1. Se adoptă un multiplu al instalației existente, considerînd-o deci drept o linie distinctă de fabricație.

2. Se modifică dimensiunile tuturor utilajelor, păstrînd însă neschimbat numărul lor.

3. Se modifică numărul anumitor utilaje (de obicei cele cheie), păstrînd neschimbate dimensiunile lor și se modifică dimensiunile celorlalte utilaje, al căror număr rămîne constant.

Calcularea greutăților utilajelor pentru cazul *1* nu constituie o problemă. Cazul *3* este un caz mixt între cazul *1* și *2*. Pentru cazul *2* se folosește una dintre următoarele metode:

a) Se calculează greutățile g'' cu ajutorul unor relații de forma $g'' = f(R, g')$. Prin însumarea lor se obține G''.

b) Se calculează direct greutatea G'', folosind o relație de forma $G'' = f(R, G')$.

Observație. În unele cazuri, greutatea G'' diferă de G_0. Greutatea G'' reprezintă greutatea totală a utilajelor în cazul cînd toate aceste utilaje se proiectează exact pentru producția cerută. În practică, există tipuri de utilaje (rezervoare, pompe etc.) care sînt standardizate după o scară de capacități de producție sau dimensiuni principale. În consecință, G'' reprezintă o greutate minimă sub care nu se poate coborî și el este egal cu G_0 cînd aproximațiile folosite la alegerea mărimii utilajelor standardizate sînt făcute (astfel cum este recomandabil) în ambele sensuri și deci susceptibile de a se anula.

1. Relațiile $g'' = f(R, g')$ pot fi stabilite în unele cazuri în mod teoretic, iar în alte cazuri în mod empiric. Ca exemplificare a metodei de calcul pentru stabilirea unei relații în mod teoretic, să considerăm ca utilaj o coloană goală și fără presiune, făcînd parte dintr-o instalație care produce P' t/an dintr-un produs oarecare. Coloana are diametrul d' și greutatea g'. Se cere greutatea g'' a coloanei, pentru o producție de P'' t/an.

Din relațiile:

$$\frac{P''}{P'} = \frac{\frac{\pi d''^2}{4}}{\frac{\pi d'^2}{4}} \quad \text{și} \quad \frac{\gamma s \pi d''}{\gamma s \pi d'} = \frac{g''}{g'}$$

rezultă:

$$\frac{g''}{g'} = \sqrt{\frac{P''}{P'}}.$$

Notînd:

$$\frac{P''}{P'} = R,$$

se obține:

$$g'' = g' \, R^{0,5} \qquad (1)$$

care este relația căutată (vezi și relația 7).

În relațiile de mai sus:

γ este greutatea specifică a materialului din care este confecționat utilajul;
s — grosimea peretelui;
d'' — diametrul coloanei cerute.

Se observă că raportul greutăților este o putere subunitară a raportului producțiilor și deci greutatea utilajului crește mai încet decît producția lui, ceea ce explică unul dintre motivele pentru care instalațiile mari sînt mai economice.

Acest fapt poate fi pus în evidență prin utilizarea noțiunii de investiție specifică a utilajului, care, micșorată de circa 8 ori, este egală cu cota-parte cu care valoarea utilajului intervine în prețul de cost. Din relațiile: $C' = \frac{L'}{P'}$; $C'' = \frac{L''}{P''}$; $\frac{L''}{L'} = \frac{G''}{G'}$ și $\frac{G''}{G'} = \sqrt{\frac{P''}{P'}}$ (de mai sus) rezultă: $\frac{C''}{C'} \frac{P''}{P'} = \frac{L''}{L'} = \sqrt{\frac{P''}{P'}}$ sau $C'' = C'(P'/p'')^{0,5}$ și finalmente: $C = \frac{K}{\sqrt{P}}$ care demonstrează că la acest exemplu, cota-parte din prețul de cost, aferentă utilajului, scade proporțional cu rădăcina pătrată a raportului în care crește producția. În aceste relații: P = producția instalației, L = valoarea totală a utilajelor, C = investiția specifică a utilajului, K = constantă.

2. Forma generală a relațiilor $G'' = f(G', R)$ a fost stabilită în articolul de față printr-o analiză matematică a unui model simplificat de instalație.

RELAȚIILE DINTRE GREUTATEA UNUI UTILAJ ȘI PRODUCȚIE $[g'' = f(g', R)]$

Relația teoretică (1) sugerează posibilitatea ca și greutatea utilajelor la care nu se pot aplica considerații teoretice simple să urmeze aceeași lege, schimbîndu-se numai valoarea exponentului. Într-adevăr, există în literatură suficiente prelucrări de date care demonstrează acest fapt, însă baza acestor rezultate este empirică și în același timp se referă la costul utilajului instalat. În [1] se scoate în evidență dificultatea utilizării acestor date. Pe de altă parte, exponenții din literatură sînt foarte diferiți în unele cazuri de cei stabiliți în articolul de față, deși aceștia din urmă, pentru cazul considerat, au o bază teoretică simplă și s-au verificat în general foarte bine cu datele din cataloagele folosite uzual în proiectarea noastră. Există și aici unele puncte singulare care nu s-au plasat pe curbele stabilite, însă eroarea medie constatată nu întrece limita tolerabilă menționată la începutul articolului și în nici un caz nu poate fi considerată ca o sursă pentru diferențele față de valorile din literatură, deoarece aceste diferențe sînt mult mai mari (de exemplu, la schimbătoare de căldură 0,5 față de 1 pentru valoarea exponentului caracteristic).

Se dau mai jos relațiile stabilite în articol pentru trei mari categorii de utilaje:

I. Utilaje chimice propriu-zise.
II. Utilaje pentru transportul fluidelor și solidelor.
III. Utilaje diverse.

Lista nu este limitativă și va fi completată cu alte utilaje (de exemplu: reactoare-autoclavă cu agitator), într-o lucrare viitoare, împreună cu verificarea modului în care se confirmă concluziile articolului la diferite instalații chimice.

I. Utilaje chimice propriu-zise

a) Utilaje multitubulare: schimbătoare de căldură, evaporatoare, condensatoare, reactoare, toate cu sau fără suprapresiune:

$$g'' = g' R. \tag{2}$$

Relația este evidentă, deoarece producția este proporțională cu suprafața de schimb de căldură. Relația este valabilă cînd se modifică diametrul utilajului, lăsînd neschimbate diametrul și lungimea țevilor (aceasta este procedura indicată). Relația a fost verificată pentru schimbătoare de căldură cu datele din catalogul NIHIMAȘ 1958.

b) Coloane de distilare cu talere cu clopote sau cu fante cu talere-site, coloane de absorbție cu talere, reactoare cu plăci de susținere (a catalizatorului) dese, toate cu sau fără suprapresiune:

$$g'' = g' R. \tag{3}$$

Relația a fost stabilită empiric, însă rezultatul era previzibil, deoarece greutatea elementelor secționale (plăci, talere) este proporțională cu secțiunea (adică exponent egal cu unitatea) și este preponderentă față de greutatea peretelui. Relația este și mai valabilă la utilajele cu suprapresiune, deoarece și peretele urmează în acest caz aceeași lege. Ea a fost verificată pentru coloane de distilare cu date din catalogul NIHIMAȘ 1957.

c) Rezervoare orizontale și verticale, monte-jusuri, vase de măsură, vase tampon, coloane goale, unitatea de lungime de orice conductă, toate cu suprapresiune:

$$g'' = g' R. \tag{4}$$

Relația a fost stabilită teoretic și verificată cu date practice.

Din relațiile: $s = \frac{Dp}{2\sigma}$, $D = K_1 \sqrt[3]{V}$, $V = K_2 R$ și $A = K_3 \sqrt[3]{V^2}$ rezultă: $D = K_4 \sqrt[3]{R}$ și $A = K_5 \sqrt[3]{R^2}$. Deoarece $g = K_6 sA$, se obține: $g = K_7 p \sqrt[3]{R} \sqrt[3]{R^2}$ și deoarece p este constant:

$g = KR$ adică relația (4).

În relațiile de mai sus:

p este presiunea de lucru;
s — grosimea pereților vasului;
D — diametrul vasului;
σ — solicitarea admisibilă;
V — volumul vasului;
A — aria suprafeței totale a vasului;
K, K_i — constante.

Pentru verificarea practică a acestei relații a fost utilizat catalogul de aparatură tipizată IPROCHIM și catalogul nr. 2 al Ministerului Industriei Metalurgice și Construcției de Mașini din 1954.

d) Rezervoare cilindrice de depozitare pentru lichide:

$$g'' = g' R. \tag{5}$$

Relația a fost stabilită teoretic și verificată cu date practice. Din relațiile: $p = K_1 H$, $H = K_2 \sqrt[3]{V}$, $s = K_3 p$, $V = K_4 R$ și $A = K_5 \sqrt[3]{V^2}$ rezultă $s = K_5 \sqrt[3]{R}$ și $A = K_6 \sqrt[3]{R^2}$. Deoarece $g = K_7 sA$, $g = K_8 \sqrt[3]{R} \cdot \sqrt[3]{R^2}$ adică

$$g = K R. \tag{6}$$

Pentru verificarea practică a fost utilizat catalogul de aparatură tipizată IPROCHIM și catalogul nr. 2 al Ministerului Industriei Metalurgice și Construcției de Mașini din 1957, eroarea medie fiind de circa 7%.

e) Coloane fără elemente orizontale, cu sau fără umplutură, unitatea de lungime de orice conductă, toate fără suprapresiune

Greutatea utilajului urmează relația (1) demonstrată teoretic. Această relație nu ia însă în considerare creșterea de greutate datorită măririi suplimentare a grosimii tolei din cauza creșterii greutății proprii (nu este cazul la conducte la care exponentul este egal cu 0,5). În consecință, este mai valabilă relația:

$$g'' = g' R^{0,6}. \tag{7}$$

Umplutura coloanei urmează evident relația:

$$g'' = g' R. \tag{8}$$

II. Utilaje de transport pentru lichide, gaze și solide (exclusiv motoarele de acționare)

f) Pompe centrifuge pentru lichide:

$$g'' = g' R^{0,555}. \tag{9}$$

Relația a fost stabilită empiric, cu ajutorul cataloagelor sovietice. Pentru alegerea unei pompe pentru o altă capacitate, se va păstra aceeași înălțime de refulare și aceeași turație, adoptînd un debit proporțional cu producția.

g) Pompe Allweiler:

$$g'' = g' R. \tag{10}$$

A fost utilizat catalogul nr. 2 al Ministerului Industriei Metalurgice și Construcțiilor de Mașini din 1954.

h) Ventilatoare:

$$g'' = g' R^{0,86}. \tag{11}$$

Relația a fost stabilită empiric, folosindu-se catalogul ICAR.

i) Benzi transportoare:

$$g'' = g' R^{0,2}. \tag{12}$$

Relația a fost stabilită empiric din date insuficiente și trebuie adoptată cu rezervă.

III. Utilaje diverse

j) Motoare electrice:

$$g'' = g' R^{0,6}. \tag{13}$$

RELAȚIA ÎNTRE GREUTATEA TOTALĂ A UTILAJELOR ȘI CAPACITATEA DE PRODUCȚIE $[G'' = f(G', R)]$

Să presupunem că forma funcției $G'' = f(G', R)$ este:

$$G'' = G' R^x \tag{14}$$

în care:

$$G' = g'_a + g'_b + \ldots g'_i \tag{15}$$

$$G'' = g''_a + g''_b + \ldots g''_i \tag{16}$$

În capitolul precedent au fost stabilite relațiile:

$$\begin{aligned} g''_a &= g'_a R^{\alpha} \\ g''_b &= g'_b R^{\beta} \\ &\cdots \\ g''_i &= g'_i R^{\eta} \end{aligned} \tag{17}$$

Adunînd membrii I ai egalității (17) și egalînd cu suma membrilor II, se obține:

$\sum g''_i = \sum g'_i R^{\eta}$ care împreună cu relațiile (14), (15) și (16) conduce la:

$$G' R^x = \sum g'_i R^{\eta} \tag{18}$$

de unde:

$$x = \frac{\lg (g'_a R^{\alpha} + g'_b R^{\beta} + \ldots g'_i R^{\eta}) - \lg G'}{\lg R} \tag{19}$$

În aceste relații:

g'_i este greutatea unui utilaj din instalația dată;

g''_i — greutatea unui utilaj din instalația cerută;

G' — greutatea totală a utilajelor instalației date;

G'' — greutatea totală a utilajelor instalației cerute.

Se observă că nu se poate găsi o relație $x = f(\alpha, \beta, \ldots, \eta)$ deoarece x este funcție și de g'_i și deci x este caracteristic pentru fiecare instalație, chiar dacă $G' =$ constant. De asemenea, pentru ca funcția (14) să nu fie exponențială, trebuie ca x să fie o constantă independentă de R. Această ultimă condiție nu poate fi nici ea satisfăcută, deoarece lg G' este o constantă independentă de R și deci R nu poate să dispară din relația (19) prin simplificare. Rezultă că funcția (14) este exponențială, spre deosebire de funcțiile individuale $g''_i = g'_i R$ care sînt funcții de puteri. Practic, aceste constatări duc la concluzia că dacă s-a determinat x pentru un raport de transformare R_I din relația $G'' = G' R_I^x$, pentru un nou raport de transformare R_{II}, exponentul x nu mai păstrează aceeași valoare. Adoptarea unui exponent constant pentru oricare R duce la rezultate grevate de erori inacceptabile.

Tabela 1

EROAREA $\Delta G''/G''$ ÎN FUNCȚIE DE R

x_{real}	0,872
$x_{adoptat}$	0,800
Eroarea relativă asupra lui x, %	8,2
R (două valori date)	2...16
Eroarea relativă asupra lui G'', % relația (20)	5...22

Această eroare poate fi calculată în modul următor:

Să presupunem că utilizăm în relația (14), în loc de x, valoarea $x + \Delta x$ și vom obține deci valoarea $G'' + \Delta G''$, în loc de valoarea reală căutată G''. Vom avea:

$$\begin{aligned} G'' + \Delta G'' &= G' R^{x+\Delta x}; \\ \Delta G'' &= G' R^{x+\Delta x} - G''; \\ \Delta G'' &= G' R^{x+\Delta x} - G' R^x; \\ \frac{\Delta G''}{G''} &= R^{\Delta x} - 1. \end{aligned} \tag{20}$$

Se observă deci că eroarea relativă este independentă de greutatea totală inițială a utilajului, fiind funcție numai de R și Δx.

Exemplu: Să presupunem că $x = 0{,}872$ și se calculează greutatea totală a utilajelor cu o valoare a lui x diferită de cea reală, și anume $x = 0{,}800$.

Rezultatul este redat în tabela 1.

Se observă că cu cît crește raportul de transformare R, eroarea relativă făcută asupra greutății totale crește și ea la valori inacceptabile. Din această cauză, exponenții indicați în literatură pentru aprecierea costului unei instalații nu pot fi folosiți decît cu rezervă (exponenții dezvoltați în articol pentru greutățile individuale ale utilajelor sînt independenți de R la cele deduse teoretic și variază puțin în funcție de R la cele deduse empiric).

Metoda dezvoltată în articolul de față pentru stabilirea relației $G'' = f(G', R)$ se bazează pe studiul unei instalații ipotetice, formată din două utilaje, considerată în diferite variante, pentru a se putea deduce legea de variație a exponentului x în funcție de R.

Utilajele considerate au fost: a și b.

Folosind relațiile $g''_a = g'_a R^{\alpha}$ și $g''_b = g'_b R^{\beta}$ greutatea totală a utilajelor instalației este dată de:

$$G'' = G' R^x = g' R^{\alpha} + g' R^{\beta}, \tag{21}$$

iar valoarea reală a exponentului x este dată de relația:

$$x = \frac{\lg (g'_a R^{\alpha} + g'_b R^{\beta}) - \lg G'}{\lg R}. \tag{22}$$

Dîndu-se diferite valori lui α, β, g'_a și g'_b s-au obținut următoarele variante caracteristice:

Varianta	Relația numerică (ecuația 21)
A	$200\ R^1 + 300\ R^1 = G' R^{x_1}$
B	$200\ R^{0,5} + 300\ R^{0,5} = G' R^{x_2}$
C	$200\ R^{0,5} + 300\ R^1 = G' R^{x_3}$
D	$20\ R^{0,5} + 480\ R^1 = G'' R^{x_4}$
E	$480\ R^{0,5} + 20\ R^1 = G' R^{x_5}$
F	$200\ R^{0,8} + 300\ R^{0,9} = G' R^{x_6}$
G	$200\ R^{0,5} + 300\ R^{0,6} = G' K^{x_7}$
H	$20\ R^{0,5} + 480\ R^{0,6} = G' R^{x_8}$
I	$480\ R^{0,5} + 20\ R^{0,6} = G' R^{x_9}$
J	$200\ R^{0,5} + 300\ R^{0,57} = G' R^{x_{10}}$

În tabela 2 se dau valorile reale ale lui x_i calculate cu ajutorul relației (22) pentru diferite valori ale variabilei R.

Tabela 2

VALORILE REALE ALE EXPONENTULUI X_i ÎN FUNCȚIE DE R

Varianta			Valorile raportului de transformare R						
			1,01	2	4	9	16	25	
	α	Valorile reale ale exponentului x_i							β
A	1	x_1	1	1	1	1	1	1	1
B	0,5	x_2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
C	0,5	x_3	0,80	0,816	0,841	0,858	0,872	0,88	1
D	0,5	x_4	0,93	0,988	0,985	1	1	1	1
E	0,5	x_5	0,5	0,518	0,528	0,536	0,54	0,545	1
F	0,8	x_6	0,85	0,85	0,85	0,86	0,86	0,872	0,9
G	0,5	x_7	0,555	0,557	0,563	0,565	0,566	0,566	0,6
H	0,5	x_8	0,591	0,592	0,592	0,592	0,592	0,592	0,6
I	0,5	x_9	0,50	0,505	0,505	0,505	0,508	0,510	0,6
J	0,5	x_{10}	0,545	0,545	0,545	0,545	0,545	0,545	0,57

Curbele reprezentative sînt redate în figura 1.

Din studiul acestor curbe se pot trage următoarele concluzii:

1. Cînd R variază de la 1 la 25, eroarea făcută asupra lui G'', în cazul cînd s-ar adopta pentru x o valoare constantă, va fi pentru unele curbe de ordinul de mărime din exemplul precedent de calcul al erorii și deci inacceptabilă.

2. Creșterea lui R favorizează apropierea exponentului x de exponentul individual (α sau β) cel mai mare, indiferent de greutăți.

3. La o variantă considerată, valoarea medie și valoarea pentru $R \to 1$ ale exponentului x sînt apropiate de exponentul individual, care este înmulțit cu greutatea cea mai mare, însă crește cu R, tinzînd foarte încet spre exponentul cel mai mare.

4. Cînd exponenții individuali sînt apropiați:

— la greutăți individuale echilibrate, curbele au o alură constantă: curbele F, G, I, J;

— la greutăți individuale dezechilibrate, curbele au alură cvasiconstantă.

5. Valoarea lui x urmează alura unei curbe logaritmice.

Se observă deci că toate curbele pot fi încadrate într-o categorie unică și anume: *1)* o porțiune inițială logaritmică continuată de la o anumită valoare a lui R cu *2)* o porțiune finală practic constantă. S-a notat mai departe prin R_C această valoare a lui R (diferită după cazul considerat).

În consecință, relația $G'' = G'R^x$ poate fi folosită dacă se corectează valoarea lui x cu o funcție de R:

$$G'' = G'R^{x_1 + C} \tag{23}$$

în care:

$$C = \frac{x_c - x_i}{\lg R_c} \lg R. \tag{24}$$

În aceste relații:

x_1 este valoarea lui x cînd $R \to 1$;

x_c — valoarea lui x de la care curba devine constantă;

R_c — valoarea lui R de la care curba devine constantă;

C — termen de corecție.

Valoarea termenului x_1 se găsește calculînd limita către care tinde valoarea funcției (22) cînd $R \to 1$. Se observă că se obține nedeterminarea $\frac{0}{0}$ care, ridicată prin regula lui l'Hôpital, dă o expresie simplă pentru calculul lui x_1:

$$x_1 = \frac{\Sigma \eta_i \cdot g_i'}{G'}$$

în care:

$$\eta_i = \alpha, \beta, \gamma, \ldots, \tag{25}$$

S-a încercat calcularea lui x_c și R_c într-un mod similar, pentru a evita încercările, și anume dînd derivatei funcției (22) o valoare foarte mică și anume 0,01, căutîndu-se astfel să se obțină punctul unde

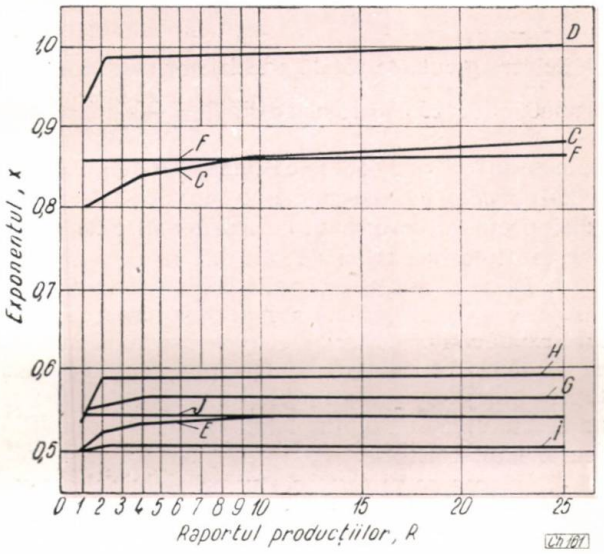


Fig. 1. Variația exponentului x în funcție de R.

curba devine aproape orizontală, adică tocmai punctul cu coordonatele R_c, x_c. Expresia obținută însă este complicată și nu se poate rezolva ușor. Din această cauză, punctul R_c, x_c trebuie găsit prin încercări în ecuația (22) (vezi exemplul numeric de la finele articolului).

Greutatea conductelor instalației

Folosind relațiile (1) pentru conductele fără presiune și (4) pentru cele sub presiune, se poate calcula foarte ușor și greutatea totală necesară a conductelor și a armăturilor (exponentul pentru ventile nu a fost stabilit încă). Trebuie să se țină seama totuși că greutatea totală a conductelor crește (scade) și din altă cauză, și anume din cauza creșterii (scăderii) lungimii legăturilor, din faptul creșterii (micșorării) dimensiunilor utilajelor și a distanțelor între ele.

Observații finale

1. Relația $G'' = G'R^x$ este valabilă pentru $R > 1$, adică pentru măriri de capacitate. Pentru micșorări,

adică $R < 1$ se păstrează același x și se utilizează relația $G'' = \frac{G'}{R^x}$.

2. Relațiile (23) și (24) sînt legate de baza de pornire, adică instalația de referință, deoarece x_1, x_c și R_c depind de această bază. Identitatea rezultatelor ce se obțin, pornind de la baze diferite (a și b) a fost demonstrată folosind varianta C:

a) *Instalația inițială* { Producția 1 000 t/an. Greutatea utilajelor 500 t (adică 300+200).

Se cere greutatea totală a utilajelor pentru o producție de 25 000 t/an, adică $R = 25$. Se găsește $G'' = 8\,500$ t [calculată cu relațiile (23) și (24)].

b) *Instalația inițială* { Producția 4 000 t/an. Greutatea utilajelor 1 600 t (dedusă din însumarea greutăților individuale pentru $R = 4$).

Se cere greutatea totală a utilajelor pentru aceeași producție de 25 000 t/an, adică $R = \frac{25\,000}{4\,000} = 6{,}25$. Se găsește $G'' = 8\,450$ t [calculată cu relațiile (23) și (24)], ceea ce înseamnă o eroare sub 0,6%, adică o eroare de ordinul de mărime al celei provenite din folosirea riglei de calcul.

3. Dacă o instalație conține o diversitate mare de utilaje, ele vor fi grupate numai după criteriul egalității exponenților α, β, γ, ..., (vezi exemplul numeric de la finele articolului) operîndu-se cu suma greutăților utilajelor care au același exponent, ca și cînd ar fi un utilaj unic. În felul acesta se simplifică foarte mult calculele.

4. În ceea ce privește costul utilajului, el nu este riguros proporțional cu greutatea sa. Se poate considera că există relația:

$$C = M + K_1 G \qquad (26)$$

în care:

M este $m + K_2 G$;
C — costul total al utilajului;
M — costul manoperei utilajului;
m — costul manoperei independent, de greutatea utilajului;
G — greutatea utilajului;
K_1, K_2 — constante.

Se observă că la utilajele mari m devine neglijabil și în acel caz relația (26) devine:

$$C = KG.$$

Exemplu numeric

Se dă o instalație care produce 4 130 t/an HCN 100% după procedeul Andrusov. Se cere să se calculeze greutatea totală a utilajului unei instalații, identice ca schemă, care trebuie să producă 8 260 t/an HCN 100%, în ipoteza menținerii numărului total de utilaje. Se consideră următoarele două cazuri:

1. Se dispune de lista utilajelor pentru instalația de 4 130 t/an, cu greutățile respective. Denumirea utilajului trebuie să permită deducerea sumară a modului în care el este construit.

Rezolvare:

Conform recomandării de la punctul 3 de la « Observații finale» se grupează mai întîi utilajele după valoarea exponentului din relațiile $g'' = g' R^x$ și se aplică apoi aceste relații la grupele obținute pentru $R = \frac{8\,260}{4\,130} = 2$:

Exponent	Relația	Greutatea grupelor de utilaje, kg: Instalația dată, (g')	Instalația cerută, (g'')
1	$g'' = g'2^1$	106 452	212 904
0,86	$g'' = g'2^{0,86}$	3 660	6 780
0,6	$g'' = g'2^{0,6}$	51 679	78 500
0,55	$g'' = g'2^{0,55}$	18 772	27 480
	Greutatea totală, kg	$G' = 180\,563$	$G'' = 325\,664$

Greutatea căutată este deci $G'' = 326$ t.

2. Se dispune numai de greutatea totală a utilajelor pentru instalația de 4 130 t/an:

— greutatea totală a utilajelor pentru instalația de 4 130 t/an HCN 100% = 180,56 t.

Rezolvare:

În acest caz, nu se poate rezolva problema decît dacă în literatura de specialitate se găsește dată relația:

$$G'' = f(G', R),$$

adică relația (23) pentru procedeul de fabricare a HCN după această schemă.

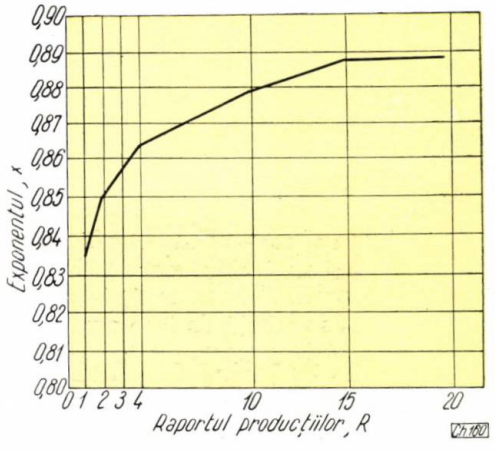


Fig. 2. Variația exponentului x în funcție de R la procedeul Andrusov (fabricarea HCN).

Pentru stabilirea acestei relații este necesar să se dispună de lista utilajelor pentru o singură instalație (de exemplu chiar cea dată la punctul 1 pentru instalația de 4 130 t/an).

Se trasează curba reală $x = f(R)$ cu ajutorul relației (22) aplicată la datele problemei. Se obține curba din figura 2. Trasarea acestei curbe se face numai în scopul stabilirii coordonatelor punctului R_c, x_c și deci punctele curbei pot fi calculate cu o precizie mică, în mod rapid și apoi numai punctul

R_c, x_c recalculat mai precis. Valoarea lui x_1 se calculează cu relația (25):

$$x_1 = \frac{\alpha g'_a + \beta g'_b + \gamma g'_c + \delta g'_d}{G'} =$$

$$= \frac{1 \cdot 106\,452 + 0{,}86 \cdot 3\,660 + 0{,}6 \cdot 51\,679 + 0{,}55 \cdot 18\,772}{180\,563} =$$

$$= 0{,}837$$

Aplicînd relația (20) pentru calculul erorii se ajunge la rezultatul următor: dacă se adoptă ca exponent valoarea lui $x = 0{,}887$ (corespunzător la $R = 15$) în loc de $x = 0{,}888$ ($R = 20$), se face o eroare de:

$$\frac{\Delta G''}{G''} = 20^{0{,}001} - 1 = 0{,}1\,\%.$$

Deci se poate adopta pentru R_c o valoare egală cu 15, deoarece de la acest punct, curba devine practic orizontală și eroarea este sub 0,1 %.

Urmează că factorul de corecție C (relația 24) are valoarea:

$$C = \frac{0{,}887 - 0{,}837}{\lg 15} \cdot \lg R = 0{,}043 \lg R,$$

și relația căutată [vezi relația (23)] este:

$$G'' = 180\,563\ R^{0{,}837 + 0{,}043 \lg R}, \quad \text{pentru} \quad R < 15$$

$$G'' = 180\,563\ R^{0{,}887} \quad \text{pentru} \quad R > 15$$

în care:

$R = \frac{P''}{4\,130}$, iar P'' = producția anuală cerută, exprimată în t.

Aplicînd această relație pentru stabilirea rezultatului cerut la punctul 2, se obține:

$$G'' = 180\,563 \cdot 2^{0{,}837} + 0{,}043 \lg 2 = 180\,563 \cdot 2^{0{,}850} =$$

$$= 325\,000 \text{ kg}$$

Se observă că eroarea comisă în cazul utilizării relației recomandate este de:

$$100\,\frac{325\,664 - 325\,000}{325\,664} = 0{,}2\,\%,$$

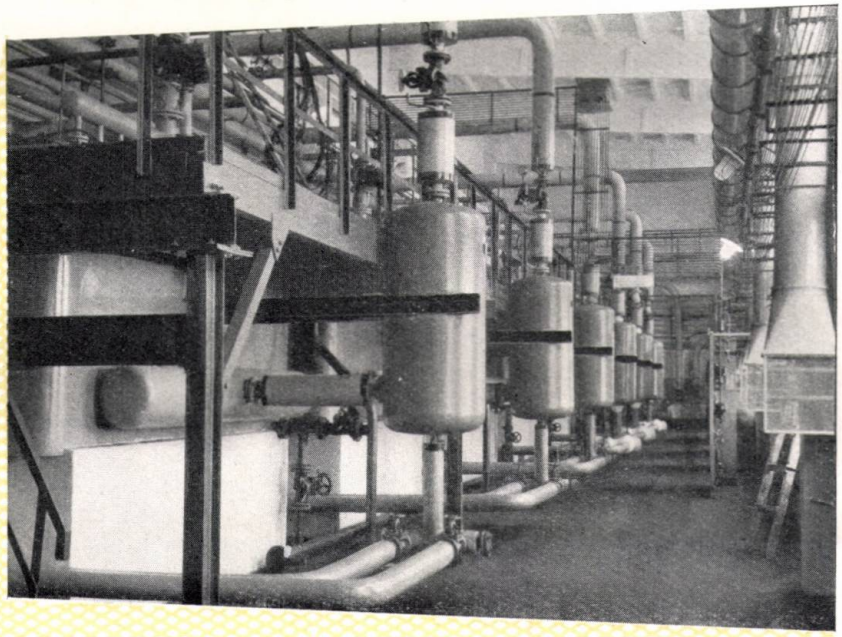
(care rămîne mică și cînd R este mai mare, deoarece în acel caz scade și Δx) în care 325 664 kg este greutatea calculată la punctul 1.

Această eroare este foarte mică și, împreună cu scurtarea timpului necesar calculelor, justifică stabilirea și publicarea relațiilor $G'' = f(G', R)$ pentru cît mai multe instalații chimice și introducerea lor în practica curentă a lucrărilor de proiectare. Ele sînt foarte utile, mai ales din cauza necesității foarte frecvente a calculării greutății utilajului pentru diferite variante, pînă la stabilirea capacității finale.

Țin să mulțumesc pe această cale tov. ing. G. Vulpescu și tov. ing. D. Pincovschi pentru ajutorul pe care mi l-au dat.

Bibliografie

1. Hackney, J. W. Evaluarea investițiilor pentru procesele industriale. În: Chem. Eng. nr. 3, mart. 1960, p. 7.
2. Nelson, W. L. Cost imating Series. În: Oil and Gas Journal nr. 10, oct. 1950, p. 263.



Combinatul chimic Borzești — vedere parțială.

LEFORTIVA
Bibliotecă
3495/63

Amonizarea superfosfatului cu amoniacați

E. Ionescu și Victoria Preda

Sporirea continuă a recoltelor agricole determină producerea și folosirea îngrășămintelor care conțin două, trei sau — eventual — mai multe elemente nutritive, necesare asigurării depline a nutriției plantelor. Pentru o mai bună utilizare a îngrășămintelor minerale, acestea trebuie să aibă proprietăți fizice corespunzătoare, să conțină elementele nutritive într-un anumit raport și să fie granulate — pentru a ușura transportul și împrăștierea pe cîmp.

Scopul cercetării efectuate a fost obținerea unui îngrășămînt mixt, granulat, cu raportul $N:P_2O_5 = 1:3$, cerut de agricultură și îmbunătățirea calităților superfosfatului prin neutralizarea acidității libere. Un astfel de produs se poate obține prin amonizarea superfosfatului. Raportul $N:P_2O_5 = 1:3$ în îngrășămintele mixte sau complexe este necesar în special la îngrășarea de bază a culturilor de cereale, efectuată toamna.

Amonizarea superfosfatului înseamnă introducerea amoniacului și a sărurilor de amoniu în superfosfat. Se disting două cazuri: amonizarea superfosfatului efectuată pentru neutralizarea acidității libere și amonizarea efectuată în vederea obținerii unui îngrășămînt dublu de azot și fosfor. În primul caz se folosește amoniacul gazos [1]. Produsul neutru care se obține posedă proprietăți fizice îmbunătățite datorită reducerii higroscopicității. Deși cantitatea de azot introdusă nu este mare, produsul trebuie considerat ca un îngrășămînt care mărește conținutul de azot în sol. În cazul cînd amonizarea se efectuează în vederea obținerii unui îngrășămînt dublu, amoniacul se introduce sub formă de soluție concomitent cu îngrășămintele azotoase concentrate — azotat de amoniu, uree etc.

La amonizarea superfosfatului, amoniacul este absorbit puternic de către superfosfatul acid, neutralizînd acidul fosforic liber cu formare de fosfat de amoniu monosubstituit.

Pentru fiecare procent de P_2O_5 liber, trebuie să se introducă:

$$\frac{2NH_3}{P_2O_5} = \frac{34}{142} = 0{,}24\%\ NH_3.$$

În cazul raporturilor arătate dintre P_2O_5 liber și amoniac în îngrășămînt se păstrează formele solubile în apă ale P_2O_5. Componentele utile ale superfosfatului astfel amonizat sînt fosfații de calciu și de amoniu monosubstituiți.

Amonizarea mai înaintată a superfosfatului poate duce la formarea fosfatului dicalcic și a sulfatului de amoniu.

Un exces de amoniac reacționează cu fosfatul dicalcic și poate duce la fosfat tricalcic:

$$2CaHPO_4 + CaSO_4 + 2NH_3 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4,$$

adică la retrogradarea P_2O_5 la forma insolubilă în citrat de amoniu.

Amonizarea, atît cu amoniac gazos cît și cu soluție de amonizare, se conduce obișnuit astfel încît să nu se producă retrogradarea superfosfatului. Cantitatea de amoniac care trebuie adăugată, fără riscul formării de fosfat insolubil în citrați, este de aproximativ 3%. Compoziția unor superfosfați amonizați [1] este prezentată în tabela 1.

Pentru amonizarea superfosfatului, amoniacul anhidru sau soluție a fost înlocuit în ultimii ani cu soluții de amonizare [1, 2, 4, 7, 10]. Cauzele pentru care folosirea soluțiilor de amonizare pentru obținerea unor îngrășăminte mixte are o importanță economică sînt următoarele:

— soluțiile de amonizare sînt formele cele mai ieftine și cele mai concentrate ale azotului, acce-

sibile pentru granulare în industria de îngrășăminte mixte;

— folosirea soluțiilor de amonizare reduce consumul de acizi, necesar pentru transformarea amoniacului în săruri de amoniu.

Neutralizarea acidității libere, produsă de amoniacul liber din soluțiile de amonizare, îmbunătățește într-o mare măsură proprietățile mecanice, precum și capacitatea de păstrare a îngrășămintelor mixte care conțin superfosfat; în practică, exclude necesitatea aplicării altor substanțe condiționante și reduce la minimum distrugerea sacilor. Amoniacul neutralizează acidul liber al superfosfatului mai repede decît varul.

Timpul necesar pentru maturizarea superfosfatului se poate reduce prin folosirea unui exces de acid sulfuric la prepararea superfosfatului, deoarece excesul de acid se neutralizează cu amoniac.

Soluțiile de amonizare se găsesc în comerț sub denumirea de amoniacați. Aproximativ 50% din azotul care se găsește în soluțiile de amonizare se află sub formă de amoniac liber. Aceste soluții de amonizare se întrebuințează pentru introducerea primelor 2—4% de azot total în îngrășămintele mixte, fără transformarea P_2O_5 în formă insolubilă în citrat [12, 13, 14]. Adaosuri mai mari din aceste soluții nu se efectuează, din cauza reacțiilor secundare nedorite care duc la retrogradarea superfosfatului. Deoarece introducerea de azot în îngrășămintele mixte este limitată, conform unei metode relativ noi se adaugă în îngrășămintele mixte acid sulfuric sau fosforic, pentru ca amestecul să poată reține mai multă soluție de amonizare. Compoziția aproximativă a soluțiilor de amonizare folosite în acest scop este dată în tabela 2.

După adăugarea acestor soluții în superfosfat, amestecurile se răcesc pentru micșorarea retrogradării în timpul păstrării.

Amonizarea executată în acest fel este mai rațională decît aceea care constă în prepararea amestecurilor de superfosfat și azotat de amoniu sau uree sub formă de produși cristalini solizi, deoarece permite excluderea unor operații ale proceselor industriale. În producția azotatului de amoniu se exclud operațiile de evaporare a soluțiilor concentrate și de cristalizare a sării, iar în industria ureei se poate evita distilarea excesului de amoniac de la aparatele de sinteză.

Presiunea parțială a amoniacului deasupra soluțiilor amoniacale concentrate în azotat de amoniu sau uree este mult mai mică decît presiunea parțială deasupra amoniacului lichefiat. De aceea, aceste soluții sînt mult mai ușor de transportat, de păstrat și de folosit decît amoniacul lichid. Amonizarea superfosfatului cu soluții de amonizare este din ce în ce mai mult aplicată.

La amonizarea superfosfatului cu soluții de amonizare, are loc o retrogradare ceva mai mică a sărurilor de calciu decît în cazul amonizării cu amoniac, datorită acțiunii-tampon a soluțiilor concentrate de azotat de amoniu, care au o reacție acidă, prin disocierea în soluție.

Fazele principale ale procesului de amonizare și granulare a superfosfatului sînt: amestecarea componenților solizi, amonizarea, granularea, uscarea și răcirea [2, 3, 4]. Regimul tehnologic al procesului de granulare se determină prin cîțiva factori care depind unul de altul, și anume: rețeta, gradul de amonizare, temperatura, volumul fazei lichide și solubilitatea [7, 8, 9]. Superfosfatul simplu absoarbe ușor și menține pînă la 0,3 kg amoniac/kg P_2O_5. Capacitatea de absorbție a superfosfatului față de amoniac crește pe măsura creșterii conținutului de umiditate în amestec; de aceea este indicat ca amonizarea să fie combinată cu procesul de aglomerare, care necesită o cantitate mărită de umiditate.

Deoarece gradul de absorbție al amoniacului se micșorează o dată cu creșterea dimensiunii particulelor de superfosfat, este important ca amonizarea să se facă înainte sau concomitent cu granularea. Pentru a asigura un coeficient înalt de absorbție a amoniacului, precum și repartiția uniformă a substanțelor nutritive între particulele de dimensiuni diferite, componenții inițiali solizi ai amestecului se fărîmițează pînă la dimensiuni sub 1,6 mm.

În ceea ce privește căldura de reacție, s-a stabilit că, în urma tratării superfosfatului cu amoniac lichid anhidru (2,7 kg la 100 kg superfosfat), se degajă căldura echivalentă cu 788 kcal/kg amoniac absorbit. Creșterea temperaturii care se observă în urma acestei reacții reprezintă un factor favorabil în procesul de aglomerare, deoarece favorizează creșterea volumului fazei lichide la umiditatea dată. La temperatură înaltă, sarea se menține în stare dizolvată în timpul aglomerării; prin aceasta se asigură volumul maxim al fazei lichide pentru aglomerare la un

Tabela 1

Compusul	Componența procentuală a superfosfatului amonizat funcție de cantitatea procentuală de amoniac adăugat						
	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$CaH_4(PO_4)_2$	25,0	14,3	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0
$CaH(PO_4)$	4,5	9,5	12,0	11,2	5,0	0,0	0,0
$Ca_3(PO_4)_2$	0,0	0,0	0,0	8,2	17,5	25,7	30,0
$NH_4H_2PO_4$	0,0	8,9	14,3	15,5	12,5	9,1	6,0
$(NH_4)_2SO_4$	0,0	0,0	0,0	2,7	8,5	14,3	20,0
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	62,0	62,0	62,0	58,3	51,0	42,0	32,0
Substanțe inerte	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Tabela 2

Compoziția soluțiilor de amonizare	H_2O, %	N total, %	NH_3, %	NH_4NO_3, %	Uree, %	Temperatura de cristalizare, °C
Soluție amonizată de azotat de amoniu	18,5	40,6	26,0	55,0	—	36
	16,6	36,9	16,6	66,8	—	32
Soluție amonizată de uree	6,0	43,0	20,0	68	6,0	— 4
	9,5	44,4	24,5	56	10,0	—26

conținut scăzut de umiditate și se creează condiții favorabile pentru obținerea ulterioară a produsului granulat uscat. Folosirea acidului sulfuric dă posibilitatea introducerii unei cantități mai mari de amoniac pentru neutralizare, și prin aceasta se asigură o temperatură mai înaltă a masei amonizate.

Volumul fazei lichide depinde de solubilitatea și de cantitatea sărurilor solubile care se găsesc în amestec, precum și de conținutul de umiditate și de temperatură. Dintre toate sărurile folosite în îngrășăminte mixte, cele mai obișnuite sînt ureea și azotatul de amoniu, care posedă un coeficient maxim pozitiv de temperatură al solubilității. Datorită acestor proprietăți, ureea și azotatul de amoniu favorizează creșterea volumului fazei lichide a amestecului într-un grad mult mai mare decît oricare alte săruri de amoniu.

Dintre utilajele folosite la granularea concomitentă cu amonizarea, în literatura de specialitate sînt citate granulatoarele-tambur, la care amonizarea se face în același tambur cu granularea [7], sau amonizarea se face într-un tambur separat, introducîndu-se în granulator materialul amonizat anterior. De asemenea, sînt indicate încercări experimentale pentru obținerea îngrășămintelor mixte prin granulare și amonizare pe taler de granulare [5].

Lucrări experimentale

Pentru obținerea unui îngrășămînt binar N: P_2O_5 cu raport 1:3, s-a încercat introducerea în superfosfat a unei cantități mai mari de azot decît cea corespunzătoare neutralizării acidității libere a superfosfatului. Din această cauză, amonizarea superfosfatului s-a făcut cu soluții de amonizare. Soluțiile de amonizare realizate în cadrul altei cercetări au avut un conținut de 38—40% azot, din care numai o parte este sub formă de azot amoniacal liber, capabil să reacționeze (tabela 3). Superfosfatul obișnuit care a fost supus amonizării a fost superfosfat din fosforite din R. D. Vietnam, a cărui compoziție este, de asemenea, indicată în tabela 3.

Primele încercări de amonizare s-au făcut fără a avea în vedere granularea produsului, urmărindu-se numai variațiile compoziției superfosfatului cu cantitatea de soluție de amonizare, respectiv raportul NH_3: P_2O_5 liber. Încercările s-au făcut prin picurarea soluției de amonizare peste superfosfat sub continuă agitare. Variindu-se cantitatea de soluție de amonizare introdusă în 100 g superfosfat, s-au obținut diferite

Tabela 3

AMONIZAREA SUPERFOSFATULUI CU SOLUȚIE DE AMONIZARE

Nr. crt. a	Soluție de amonizare, ml b	Temperatura amestecului, °C c	Produs rezultat A: Apă, % d	Aciditate, % e	P_2O_5 solubil, % f	P_2O_5 asimilabil, % g	P_2O_5 total, % h	N_{NO_3}, %	N_{NH_4}, %	$\frac{P_2O_5 \text{ solubil}}{P_2O_5 \text{ total}}$ i
1	17,2	42	11	0	11,17	15,4	16,3	2,6	4,04	72
2	15	41	10,2	0,21	12,56	—	17,4	1,9	3,64	72
3	15	41	7,03	0,29	13,03	15,54	17,6	1,88	3,64	73
4	12	34	9,55	0,74	14,3	16,0	17,6	1,67	3,29	81

Debitul superfosfatului = 100 g/min
Analiza superfosfatului:
Umiditate 7,34%
Aciditate 7,4%
P_2O_5 solubil 16,8%
P_2O_5 asimilabil 17,9%
P_2O_5 total 21,3%
$\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}} = 83\%$.

Analiza soluției de amonizare:
Apă 17,2%
N nitric 13,7%
N amoniacal 13,9%
N amoniacal liber 12,0%.

probe de superfosfat amonizat, în care randamentul de P_2O_5 solubil în apă a variat de la 70 la 81%, iar cantitatea de azot conținută în superfosfat, de la 4,4 la 6,6%. Cu toate că atît literatura de specialitate, cît și recomandările agronomilor indică în superfosfat un randament minim de 70% P_2O_5 solubil în apă, condiție îndeplinită de toate probele efectuate, s-au considerat produse ideale cele corespunzătoare probei 4, în care randamentul în P_2O_5 solubil în apă a fost de 81%, iar conținutul în azot de 4,96%. În toate probele efectuate, randamentul în P_2O_5 asimilabil a rămas constant la 90%.

Dat fiind faptul că folosirea superfosfatului granulat duce la economii de împrăștiere pe sol, la îndepărtarea aglomerării și la o solubilizare mai lentă a elementelor utile în sol, s-a încercat obținerea unui superfosfat amonizat granulat. Ca mijloc de granulare, s-a folosit granulatorul-taler de laborator, cu diametrul de 265 mm. Granularea superfosfatului pe taler s-a făcut concomitent cu amonizarea, prin stropirea acestuia cu soluția de amonizare. Rezultatele încercărilor — cuprinse în tabela 4, — arată că, lucrînd cu un debit de 100 g superfosfat/min și 10 ml soluție de amonizare/min, cu o viteză de rotație a granulatorului de 40 rot/min și cu o înclinare a acestuia de 52°, se poate obține superfosfat amonizat corespunzător cu cel praf, în care diametrul particulelor de 1—4 mm este în proporție de 90%. Din raportul N: P_2O_5, dat în tabela 4, nu se constată pierderi de azot esențiale, soluția de amonizare reacționînd imediat cu superfosfatul. Temperatura produsului în timpul granulării a atins 48°C.

Pentru mărirea rezistenței granulelor s-au făcut probe de uscare a superfosfatului amonizat. Această operație s-a realizat cu gaze calde de 350, 250 și 150°C, prin menținerea probelor consecutiv în etuve cu aceste temperaturi, timp de 2—5 min. S-a constatat că, începînd uscarea cu gaze de 350°C, au loc pierderi de azot de 22%, iar retrogradarea de P_2O_5 solubil a fost în proporție de 15%. Temperatura produsului la scoaterea din etuvă a fost de 80°C.

Superfosfatul supus amonizării a fost obținut din fosforite din R. D. Vietnam, iar după șapte zile de maturizare analiza a fost următoarea:

Umiditate 8,78%
Aciditate 7,1%
P_2O_5 solubil în apă 15,98%
P_2O_5 asimilabil 17,08%
P_2O_5 total 20,86%

$$\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}} = 83\%$$

Tabela 4

Nr. crt.	Soluție de amonizare, ml	Apă, ml	Turație, rot/min	Înclinare, grade	Produs rezultat: Apă, %	Aciditate, %	P_2O_5 solubil, %	P_2O_5 asimilabil, %	P_2O_5 total, %	Azot total, %	Randament $\frac{P_2O_5 \text{ solubil}}{P_2O_5 \text{ total}}$, %	Randament $\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}}$, %	N total : P_2O_5 total, calculat inițial, %	N total : P_2O_5 total, obținut final, %
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	p	r
1	12	10	50	45	17	—0,3	12,8	15,5	16,9	4,15	75,0	91,7	0,22	0,24
2	10	10	50	45	18,5	0,8	14,4	15,6	17,2	3,23	82,5	94,0	0,18	0,18
3	8	10	50	45	19,1	1,5	14,1	15,4	17,1	2,85	82,4	90,0	0,15	0,16
4	10	8	50	45	16,5	0,9	14,8	15,7	17,2	3,05	86,0	95,4	0,18	0,17
5	10	5	50	45	15,1	0,75	15,1	17,1	18,1	—	83,1	94,2	—	—
6	10	—	50	45	14,1	0,8	15,4	17,2	18,4	3,5	83,7	93,4	0,18	0,19
7	10	—	50	50	13,9	0,85	15,3	—	—	—	—	—	—	—
8	10	—	50	52	14,2	0,9	15,8	—	—	—	—	—	—	—
9	10	—	60	52	14,2	0,9	15,1	—	—	—	—	—	—	—
10	10	—	40	52	14,1	0,9	15,5	16,9	18,1	3,85	84,7	92,0	0,18	0,19

Debitul superfosfatului = 100 g/min.
Analiza superfosfatului:
Apă 12%
Aciditate 8%
P_2O_5 solubil 17,5%
P_2O_5 asimilabil 18,9%
P_2O_5 total 20,5%

$$\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}} = 92\%$$

$$\frac{P_2O_5 \text{ solubil}}{P_2O_5 \text{ total}} = 85\%$$

Dacă uscarea a fost începută cu gaze de 250°C, pierderile de azot și retrogradările de P_2O_5 solubil în apă au fost de numai 6—8% cînd temperatura produsului a atins 60°C, datorită supraîncălzirilor locale. Prin uscare la 105°C timp de 7 min, nu s-au constatat pierderi. Temperatura produsului a fost de 50°C. Rezultă că superfosfatul amonizat cu soluții de amonizare se poate usca cu gaze calde cu temperatura între 100 și 250°C.

Rezultatele obținute în laborator asupra amonizării superfosfatului au fost aplicate într-o instalație industrială de granulare a superfosfatului. Instalația constă într-un taler de granulare cu diametrul de 4 m, cu guler, a cărui înălțime este de 0,5 m, înclinarea granulatorului fiind de 52° iar turația de 11 rot/min.

Soluția de amonizare preparată a avut următoarea compoziție:

	I	*II*
N nitric	11,5%	9,5%
N amoniacal liber	16,0%	17,0%
N amoniacal legat	10,5%	11,2%
Apă	17,0%	21,5%
Densitate		1,120

Avînd în vedere faptul că instalația nu a corespuns din punctul de vedere al coroziunii, duzele de alimentare cu soluție de amonizare se înfundau, nerealizînd debit suficient pentru asigurarea neutralizării superfosfatului în timp util. De aceea, introducerea soluției de amonizare s-a făcut sub formă de jet, printr-o singură țeavă la locul de alimentare a superfosfatului. Lucrînd cu un debit de 50 kg/min superfosfat și 6 l/min soluție de amonizare, superfosfatul a fost granulat cu un randament de 75% granule între 1 și 4 mm.

Analiza acestui produs la trei zile după preparare a fost următoarea:

Umiditate 11,6%
Aciditate 0,28%
P_2O_5 solubil 10,9%
P_2O_5 asimilabil 15,5%
P_2O_5 total 18,2%
N amoniacal 2,93%
N nitric 1,15%

$$\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}} = 83\%$$

Raportul N : P_2O_5 rezultat în acest produs este de 1 : 3,8. Acest raport N : P_2O_5, mai mic decît cel obținut în laborator, se explică prin compoziția diferită a soluției de amonizare, care a avut un raport N total : N amoniacal mult mai mic.

Încercările de amonizare a superfosfatului cu soluții de amonizare au fost reluate în anul 1961, cu scopul de a urmări rezistența granulelor în condițiile de depozitare. Superfosfatul folosit pentru granulare a avut o umiditate de 12,6% și o aciditate liberă de 4,4%.

S-a folosit soluția de amonizare *II*. Debitul soluției de amonizare a fost de 25 l/min pentru un debit de superfosfat de cinci ori mai mare, adică de

250 kg/min. În aceste condiții, temperatura granulelor a fost de 62°C. Produsul obținut cu un conținut de azot total de 4,5% a avut un conținut de P_2O_5 solubil în apă de 11,55% și o umiditate de 10,8%. Rezistența la compresiune a granulelor după 1/2 oră a fost de 435 g, după 16 ore de 635 g, iar după trei zile de 765 g, mult superioară granulelor de superfosfat neamonizat. Rezistența granulelor crește mult prin răcire, spre deosebire de aceea a granulelor obținute cu amoniac gazos. Aceasta este în concordanță cu datele din literatura de specialitate și se explică prin variația mare a solubilității azotatului de amoniu cu temperatura. Prin răcirea granulelor, faza lichidă scade și rezistența mecanică a granulelor crește.

În ceea ce privește higroscopicitatea granulelor de superfosfat amonizat neuscat, prin păstrarea lor în atmosferă cu umiditate relativă de 80%, s-a constatat că ele se usucă, umiditatea lor scăzînd cu 10%. Rezultă deci că superfosfatul amonizat granulat nu absoarbe apă din atmosferă și nu se umezește. Ambalat în saci de hîrtie, s-a păstrat foarte bine.

În urma încercărilor pe instalația-taler industrială, s-a constatat posibilitatea de amonizare concomitentă cu granularea pe talerul de granulare a superfosfatului. Avantajele pe care le prezintă această instalație față de tamburul de granulare-amonizare sînt:

— posibilitatea evitării supraamonizării printr-o distribuire uniformă a soluției de amonizare în masa de superfosfat în continuă mișcare;

— posibilitatea efectuării într-o singură aparatură atît a granulării cît și a amonizării.

Față de tehnologiile cunoscute de granulare pe taler, rezultă ca avantaje:

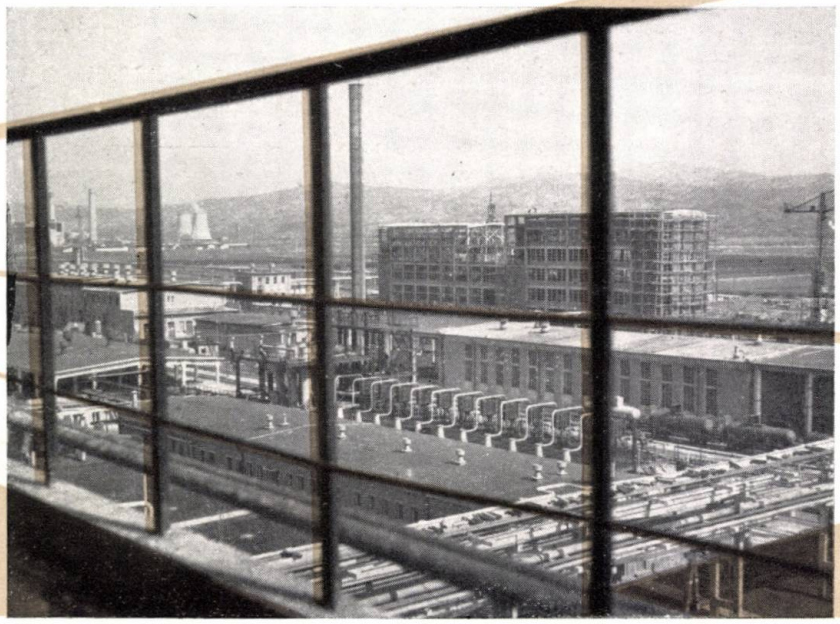
— introducerea soluției de amonizare pe taler permite realizarea plasticității necesare granulării, fără adaos de apă;

— realizarea unor condiții de lucru avantajoase, prin obținerea de granule amonizate rezistente mecanic, chiar fără uscare.

Din punct de vedere economic, prețul de cost al îngrășămintelor mixte va fi mai mic decît în cazul echivalentului în superfosfat și azotat de amoniu granulate, datorită utilizării ca agent de amonizare a amoniacaților obținuți din produse intermediare de la fabricarea azotatului de amoniu. Prelucrarea decurge în condiții identice cu granularea superfosfatului simplu și nu este necesară uscarea produsului.

Bibliografie

1. Cepelevțki, M. L., Bruțkus, E. B. Superfosfatul, Moscova, 1958, Ed. de Stat tehnico-științifică pt. lit. chimică, p. 204–212.
2. Bridger, G. L. În: Agr. Chem. **13**, nr. 3, martie 1958, p. 30–32.
3. Fox, E., Hardesty, J., Kumagai, J. În: Farm. Chem. **117**, nr. 9, septembrie 1954, p. 43–47.
4. Hignett, T. P. În: Agr. Chem. **14**, nr. 8, august 1959, p. 32.
5. Reppert, R. L. Patent R.F.G. 971.284, 1959.
6. Mc. Arthur, J., Jones, J. În: Journ. of Agr. and Food Chem., nr. 6, iunie 1958, p. 684.
7. Haines, W. H., Lange, E. În: Ind. Eng. Chem. **48**, nr. 6, iunie 1956, p. 966–976.
8. Sauchelli, V. În: Agr. Chem. **11**, nr. 10, octombrie 1956, p. 34–36.
9. Hardesty, J. În: Ind. Eng. Chem. **37**, nr. 6, iunie 1945, p. 567–573.
10. Hardesty, J. În: Agr. Chem. **15**, nr. 6, iunie 1960, p. 51.
11. Payne, J., Webber, R. În: Journ. of Agr. and Food Chem. nr. 5–6, mai–iunie 1960, p. 164–172.
12. Rands, D. G., Weber, R., Payne, J. În: Journ. of Agr. and Food Chem. nr. 5–6, mai–iunie 1960, p. 172–175.
13. Clark, K. Hoffmann, W., Freeman, H. În: Journ. of Agric. and Food Chem. nr. 1–2, ianuarie–februarie 1960, p. 2–13.
14. Waggaman, H. W. Acid fosforic, fosfați și îngrășăminte fosfatice. New York, 1956, Reinhold Publ. Corp., p. 321–342.



Combinatul chimic Borzești — vedere parțială.

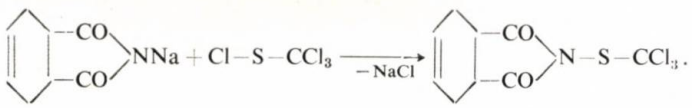
1510/63

T. Ambruș, L. Tincu, A. Velniceriu și Lucia Gavăt

CONTRIBUȚII LA SINTEZA FUNGICIDULUI CAPTAN

Nota II. Obținerea *N*-triclormetiltiotetrahidroftalimidei

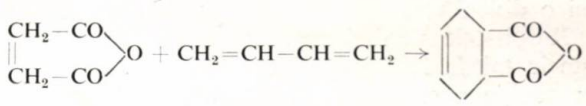
Substanța activă a fungicidului Captan, *N*-triclormetiltiotetrahidroftalimida, se obține prin condensarea perclormetilmercaptanului * (PCMM) cu sarea de sodiu a Δ^4-tetrahidroftalimidei:



Sinteza Captanului comportă, în afară de obținerea PCMM, încă trei faze, și anume: sinteza anhidridei Δ^4-tetrahidroftalice, sinteza Δ^4-tetrahidroftalimidei (THFI) și condensarea THFI cu PCMM, conform reacției menționate.

În literatura de specialitate nu se găsesc indicații amănunțite asupra condițiilor de sinteză, mai ales referitor la condensarea finală, și lipsesc total date asupra metodelor industriale de sinteză.

Conform indicațiilor din literatura de specialitate, anhidrida tetrahidroftalică se prepară printr-o sinteză dien din anhidridă maleică și butadienă:



Condensarea are loc în mediu de benzen [1—4] sau fără solvent [5,6].

THFI poate fi obținută prin tratarea anhidridei maleice cu soluție de amoniac în alcool [7] sau apă [8—10] — urmată de încălzirea pînă la temperaturi ridicate și recristalizare — sau prin tratare cu amoniac gazos în mediu de xilen [11] sau, în sfîrșit, prin tratarea anhidridei tetrahidroftalice topite cu amoniac gazos [5,6].

Pentru efectuarea sintezei finale, într-o serie de brevete sînt indicate următoarele metode: condensarea sării de sodiu a THFI, preparată în prealabil, cu PCMM în mediu de dioxan [12]; prepararea sării de sodiu a THFI în mediu apos și adăugarea PCMM ca atare sau sub formă de soluție în heptan [12—15]; condensarea sării de sodiu a THFI în mediu apos, conținînd emulgator (dibutilnaftalinsulfonat de sodiu), PCMM adăugîndu-se sub forma unei emulsii în apă conținînd același emulgator [16]; condensarea THFI cu PCMM în mediu de cloroform în prezență de trimetilamină [17].

Într-o lucrare recentă [5] este descrisă condensarea sării de sodiu a THFI cu PCMM în mediu apos, obținîndu-se Captan tehnic cu un randament de 75—80%.

Dificultățile întîmpinate în sinteza Captanului sînt determinate de două cauze:

— Reacția are loc într-un mediu eterogen, deoarece PCMM este practic insolubil în apă; din acest motiv este necesară o dispersare cît de avansată a PCMM.

— Sarea de sodiu a THFI nu este stabilă, hidrolizîndu-se în mediul de reacție; această dificultate poate fi remediată prin efectuarea reacției la temperaturi scăzute și adăugarea PCMM cît se poate de repede.

* Sinteza intermediarului PCMM a fost descrisă în nota I.

Partea experimentală

1. *Anhidrida tetrahidroftalică*

Într-un balon de sulfonare de 0,75 l, prevăzut cu agitator, termometru, barbotor și tub de aerisire, s-au introdus 3,14 moli (308 g) anhidridă maleică încălzindu-se amestecul pînă la temperatura de 70°C. Sub agitare puternică s-au barbotat 3,14 moli (170 g) butadienă, menținîndu-se temperatura prin răcire periodică cu o baie de apă.

Modificînd temperatura de reacție între 95—105°C și 115—125°C, nu s-a observat nici o influență asupra randamentului, care a fost de 99—100%; la temperatură ridicată produsul obținut este colorat, ceea ce indică formarea unor rășini. Lucrînd la temperatura de 95—105°C, timpul de introducere a butadienei a fost modificat între 1 și 2 ore. Nu s-a constatat nici o diferență referitoare la randamentul și calitatea produsului. Anhidrida tetrahidroftalică, astfel sintetizată, are p.t. 94—98°C (literatura indică 103—104°C) [3]. Butadiena introdusă în reacție se consumă în întregime. Folosirea unui exces de butadienă de 10% nu prezintă avantaje.

2. *Tetrahidroftalimida*

Pentru obținerea THFI, anhidrida Δ^4-tetrahidroftalică, topită imediat după terminarea introducerii butadienei, a fost încălzită rapid și sub agitare; s-a barbotat prin topitură amoniac gazos, temperatura menținîndu-se prin încălzire periodică. Apa formată în reacție a fost eliminată prin intermediul unui refrigerent descendent. După terminarea reacției, topitura fierbinte s-a turnat sub agitare în 600 ml apă (pornind de la 3,14 moli anhidridă maleică), s-a răcit de la 0—5°C, apoi după filtrare s-a uscat la 80—100°C. În cadrul sintezei efectuate a fost studiată influența temperaturii, a timpului de reacție și a excesului de amoniac. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

După cum rezultă din datele tabelei 1, temperatura de reacție are un rol foarte important. La temperatura medie de 150°C, randamentul scade simțitor, cu toate că absorbția amoniacului este și în cazul acesta practic totală. La această temperatură însă, cea mai mare parte din apa formată în reacție nu poate fi îndepărtată (greutatea amestecului de reacție înainte de cristalizare este de circa 520 g, față de 470 g la temperaturi ridicate) și provoacă hidroliza THFI; de altfel, în cazul acesta greutatea condensatului format în reacție este de numai 10—15 g; lucrînd la temperatura medie de 180°C se obține un condensat de circa 60 g, deci cantitatea este aproape cea teoretică, ținînd seamă și de faptul că condensatul conține circa 10% amoniac.

Timpul de reacție nu are influență importantă în limitele studiate, iar amoniacul trebuie folosit în exces de 10—20% pentru a acoperi pierderile legate de antrenarea amoniacului cu condensatul. Alte pierderi de amoniac nu au loc.

THFI poate fi utilizată și fără recristalizare, după răcirea și mojararea topiturii obținute. În cazul acesta THFI se obține cu randament de 95—98% și are p.t. 115—125°C. După cum se va arăta în continuare, THFI nerecristalizată dă însă rezultate nesatisfăcătoare la sinteza Captanului.

3. *Sinteza Captanului*

Într-un balon de sulfonare cu capacitate de 1,5 l, prevăzut cu un agitator eficace, termometru și pîlnie de picurare a fost introdusă o cantitate anumită de apă și THFI. Apoi, sub răcire și agitare, s-a adăugat soluția de hidroxid de sodiu (450—480 g/l) și imediat s-a început picurarea emulsiei formate din PCMM, apă și penetrol (pe bază de dibutilnaftalinsulfonat de sodiu). Amestecul a fost agitat un timp pentru desăvîrșirea reacției, după care a fost filtrat printr-o pîlnie Büchner, spălat și uscat în aer sau în etuvă la temperatura de 60—80°C.

S-au observat următorii parametri: importanța vitezei de agitare, modul de utilizare a penetrolului, temperatura și timpul de reacție, cantitatea de apă pentru reacție, compoziția emulsiei, calitatea materiilor prime și raportul molar PCMM : THFI : NaOH.

S-a constatat că eficacitatea agitării are o importanță deosebită. Folosind o agitare puternică, se obține Captan cu randamente cu 10—12% mai mari decît în cazul agitării mai lente. Calitatea produsului este, de asemenea, influențată, punctul de topire fiind cu circa 5°C mai ridicat la probele efectuate cu agitare puternică.

Pentru a stabili modul optim de utilizare a penetrolului au fost încercate trei variante: utilizarea penetrolului, fie numai pentru formarea emulsiei de PCMM în apă, fie atît pentru formarea emulsiei cît și adăugîndu-l în soluția sării de sodiu a THFI, fie, în sfîrșit, adăugîndu-l numai în soluția sării de sodiu a THFI iar PCMM picurîndu-se ca atare. În primele două variante rezultatele au fost identice, iar în a treia variantă randamentul a fost cu circa 15% mai scăzut, calitatea produsului rămînînd neschimbată. Prin urmare, emulgatorul trebuie folosit numai pentru formarea emulsiei de PCMM în apă.

În tabela 2 sînt redate rezultatele cu privire la modificarea timpului și a temperaturii de reacție. După cum reiese din aceste date, temperatura optimă de reacție este de 0—5°C, adăugarea emulsiei de PCMM se recomandă a se face într-un timp cît mai scurt (circa 10 min), iar timpul total optim de reacție este de circa o oră.

Cantitatea de apă pentru reacție s-a variat între 735 și 450 ml/mol PCMM. Nu s-a observat nici o diferență în randamentul și calitatea produsului. Folosind însă 450 ml apă/mol PCMM, amestecul de reacție devine consistent și poate împiedica agitarea. Folosind 600 ml apă/mol PCMM nu s-a întîmpinat nici o dificultate.

Rezultatele privind compoziția emulsiei sînt redate în tabela 3. S-a stabilit ca optimă următoarea compoziție a emulsiei: 1 mol PCMM, 75 ml apă și 1,0 g penetrol. La micșorarea cantității de apă și penetrol se obțin rezultate inferioare.

Rezultatele obținute cu privire la calitatea materiilor prime sînt expuse în tabela 4 (caracteristicile PCMM distilat și tehnic au fost arătate în nota I).

Reiese că nu este rațională folosirea THFI necristalizată, deoarece randamentele în cazul acesta sînt

Tabela 1

Nr. probei	Anhidridă maleică		Temperatura de reacţie,	Timp de reacţie,	Exces de amoniac,	THFI		
						Randament		p.t.,
	g	moli	°C	h	%	g	%	°C
1	308	3,14	140—160	1	10	267	56,3	129—135
2	308	3,14	170—190	1	10	400	84,4	128—135
3	308	3,14	200—220	1	10	409	86,1	129—135
4	308	3,14	170—190	1,5	10	398	83,9	128—134
5	308	3,14	170—190	2	10	399	84,1	128—134
6	308	3,14	170—190	1	0	395	83,4	125—131
7	308	3,14	170—190	1	20	407	85,7	126—131

Tabela 2

Nr. probei	PCMM distilat		Raport molar PCMM : THFI : NaOH	Temperatura de reacţie,	Timp de picurare,	Timp total de reacţie,	Captan			
							Randament		p.t.,	Analiza,
	g	moli		°C	min	min	g	%	°C	%
1	74,5	0,4	1 : 1,05 : 1	—3—+5	10	60	111,5	92,7	159—167	86,4
2	74,5	0,4	1 : 1,05 : 1	0—5	10	60	115,5	96,0	162—167	87,1
3	74,5	0,4	1 : 1,05 : 1	10—15	10	60	113	93,6	158—168	87,5
4	74,5	0,4	1 : 1,05 : 1	20—25	10	60	111,5	92,7	160—169	84,9
5	74,5	0,4	1 : 1 : 1	0—5	10	60	111,5	92,7	164—169	86,1
6	139,5	0,75	1 : 1 : 1	0—5	20	60	206	91,5	158—170	84,2
7	74,5	0,4	1 : 1,05 : 1	0—5	10	40	113,5	94,4	159—168	85,9
8	74,5	0,4	1 : 1,05 : 1	0—5	10	90	115	95,6	159—167	88,4

Tabela 3

Nr. probei	PCMM distilat		Apă g/mol PCMM	Penetrol	Captan			
				g/mol PCMM	Randament		p.t.,	Analiza,
	g	moli			g	%	°C	%
1	74,5	0,4	135	1,67	114	94,7	160—188	84,4
2	74,5	0,4	100	1,67	112	93,0	161—170	88,0
3	74,5	0,4	75	1,67	113,5	94,4	158—170	88,5
4	74,5	0,4	50	1,67	111,5	92,6	162—170	85,7
5	74,5	0,4	75	2,10	111	92,2	163—170	87,8
6	74,5	0,4	75	1,00	112	93,0	163—168	83,3
7	74,5	0,4	75	0,50	107	89,0	158—168	85,3

Tabela 4

Nr. probei	Calitatea THFI	PCMM			Raport molar PCMM : THFI : NaOH	Captan			
		calitatea	g	moli		Randament		p.t.,	Analiza,
						g	%	°C	%
1	necristalizată	distilată	74,5	0,4	1 : 1,05 : 1	102	84,8	160—169	84,8
2	recristalizată	distilată	74,5	0,4	1 : 1,05 : 1	114,1	94,8	160—170	85,1
3	recristalizată	tehnic	83,0	0,4	1 : 1,05 : 1	115	95,5	157—169	83,1

Tabela 5

Nr. probei	PCMM tehnic		Raport molar PCMM : THFI : NaOH	Captan			
				Randament		p.t.,	Analiza,
	g	moli		g	%	°C	%
1	83	0,4	1 : 1 : 1,05	108,5	90,2	156—168	82,6
2	83	0,4	1 : 1 : 1,10	110,0	91,4	161—169	84,9
3	83	0,4	1 : 1 : 1,20	109,0	90,6	154—168	82,3
4	83	0,4	1 : 1 : 1,25	106	88,1	159—167	84,0
5	83	0,4	1 : 1,05 : 1,1	115	95,5	157—169	83,1
6	83	0,4	1 : 1,1 : 1,1	118	98,2	158—168	84,4

considerabil mai scăzute. La PCMM nedistilat, cu puritate de circa 90%, s-a utilizat respectiv o cantitate mai mare, așa încît cantitatea PCMM în moli este raportată la conținutul în PCMM pur. Din datele expuse reiese că PCMM tehnic poate fi folosit pentru sinteza Captanului fără să influențeze randamentele și calitatea produsului. În cazul acesta este necesară utilizarea unui exces de hidroxid de sodiu de 10% pentru neutralizarea urmelor de substanțe acide pe care le conține PCMM tehnic.

Pentru alegerea raportului molar PCMM : THFI : : NaOH optim s-au efectuat probele redate în tabela 5.

După cum reiese din rezultatele obținute, raportul molar optim PCMM : THFI : NaOH este de 1 : 1,1 : : 1,1, ținînd seamă de puritatea PCMM tehnic. În cazul acesta, randamentul față de PCMM este aproape cantitativ, iar față de THFI este de circa 89%.

Folosind excesul de THFI se utilizează întreaga cantitate de PCMM, ceea ce este foarte important pentru reducerea mirosului dezagreabil al Captanului. De asemenea, nu este necesară spălarea produsului de reacție cu solvenți, indicată de literatură, fiind suficientă spălarea cu apă.

Calitatea produsului obținut este satisfăcătoare (tabela 5) în comparație cu datele din literatura de specialitate, care indică pentru Captanul tehnic p.t. 158—164°C [18] sau 154—156°C și 163—167°C, în funcție de calitatea THFI [5].

Analiza produsului a fost efectuată folosind o metodă colorimetrică [18] utilizînd un fotoelectrocolorimetru FEK-M cu filtru albastru.

Consumurile specifice de materii prime și auxiliare în kg/kg Captan tehnic sînt:

	Teoretic	Conform datelor din literatura de specialitate [5]	Conform rezultatelor obținute de autori
Anhidridă maleică	0,322	0,428	0,435
Butadienă	0,177	0,284	0,238
Amoniac	0,057	0,089	0,091
Sulfură de carbon	0,253	0,430	0,366
Clor	0,590	1,000	1,062
Iod	—	0,0036	0,001
Hidroxid de sodiu	0,133	0,206	0,150
Penetrol	—	—	0,004

Consumul de clor arătat cuprinde și clorul consumat pentru purificarea PCMM.

În concluzie, din lucrare rezultă următoarele:

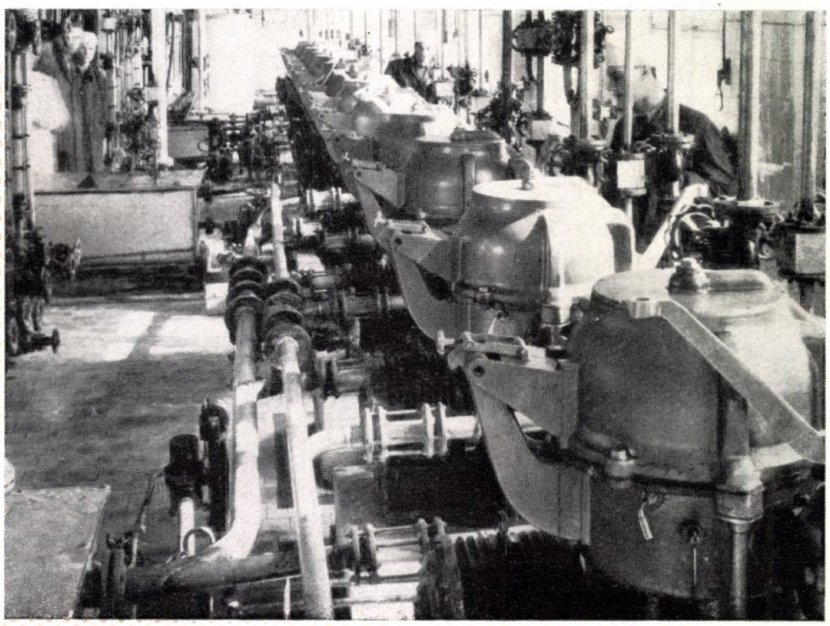
Parametrii optimi pentru obținerea anhidridei Δ^4-tetrahidroftalice sînt: temperatura de 95—105°C, timpul de reacție două ore; la faza de obținere a tetrahidroftalimidei temperatura optimă este de 170—190°C, timpul de reacție o oră, excesul de amoniac 10—20%, produsul recristalizîndu-se din apă; la faza de obținere a Captanului temperatura optimă este 0—5°C, timpul optim 60 min, folosindu-se PCMM emulsionat în apă și utilizînd pentru sinteză un exces de THFI și NaOH de 10%.

La această lucrare au contribuit și tov. Elena Ionescu și Marcela Cramba.

Bibliografie

1. *** În: Org. Synth. Col. vol. **4**, p. 327.
2. Böeseken, J., Rijck van der Gracht, W. J. F., În: Rec. trav. chim. **56**, 1937, p. 1203.
3. Diels, O., Alder K., În: Ann. **460**, 1928, p. 98.
4. Wicklatz, J. E., Short J. N., Brev. S.U.A. 2.601.075; C.A. **47**, 1953, 4366*i*.
5. Melnikov, N. N., Sokolova, E. N., Trumav, P. P., Brusenina, G. I., În: Jurn. prikl. himii **24**, 1961, p. 2550.
6. Kittleson, H. R., În: J. Agr. Food Chem. nr. 1, ianuarie 1953, p. 677.
7. Snyder, H. R., Poos G. I., În: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 4104.
8. Rice, L. M., Rubin, M., Scholler, J., Reid E. E., În: J. Org. Chem. **16**, 1951, p. 501.
9. Gill, J. E., Munro, J., În: J. Chem. Soc. 1952, p. 4630.
10. Phillips B., Starcher P. S., Brev. S.U.A. 2.897.208; C.A. **54**, 1960, 13.52*d*.
11. Morgan, J. P., Ohsol, E. O, Brev. S.U.A. 2.566.992; C.A. **46**, 1952, 2578*f*.
12. Kittleson, A. R. Brev. S..UA. 2.553,770; C.A. **45**, 1951, 6791*i*.
13. Kittleson, A. R. Brev. S.U.A. 2.553.776; C.A. **45**, 1951, 6791.
14. Kittleson, A. R. Brev. S.U.A. 2.653.155; C.A. **48**, 1954, 7059*h*.
15. Kittleson, A. R. Brev. S.U.A. 2.713.058; C.A. **50**, 1956, 8734*d*.
16. Schnell, H., Jacobs, G., Brev. R.F.G. 972.502. În: Ref. Jurn. Himia 1960, 97924.
17. Kittleson, A. R., Nelson, J. F., Brev. S.U.A. 2.856.410; C.A. **53**, 1959, 1385*h*.
18. Meltzer, H. În: Nachrichten für den deutschen Pflanzenschutzdienst, **14**, 1960, p. 193.

Fabrica de antibiotice Iași — vedere parțială.



Sinteza polivinilalcoolului

L. Alexandru și M. Opriș

Nota VII. Studiul influenței mediului reacției de polimerizare a acetatului de vinil

În lucrările anterioare [1, 2, 3, 4] s-au prezentat rezultatele obținute în studiul diverselor aspecte ale sintezei polivinilalcoolului pornind de la acetat de vinil polimerizat în metanol.

În prezenta lucrare sînt redate unele dintre rezultatele obținute în studiul influenței mediului de polimerizare a acetatului de vinil. Polimerizarea acetatului de vinil în diferiți solvenți a fost studiată de unii cercetători [5]. Nu există însă lucrări care cuprind date sistematizate referitoare la influența pe care o exercită mediul de polimerizare a acetatului de vinil asupra polivinilalcoolului obținut prin hidroliza polivinilacetaților rezultați.

Cercetarea autorilor s-a efectuat prin polimerizarea acetatului de vinil în medii de reacție cu compoziție chimică foarte variată: hidrocarburi alifatice, hidrocarburi aromatice, alcooli, polioli, cetone și esteri, în condiții perfect identice. Polimerizarea s-a realizat la un raport vinilacetat/solvent de 1/1, la temperatura de 60°C, în prezența a 0,5% azodiizobutironitril folosit ca inițiator de polimerizare.

În tabela 1 se indică gradul de polimerizare al acetatului de vinil, rezultat în funcție de mediul reacției de polimerizare.

În general, așa cum rezultă din figura 1, prezența grupelor funcționale alcoolice în sistemul de polimerizare provoacă o scădere bruscă și importantă a gradului de polimerizare, dar — o dată cu creșterea concentrației grupelor funcționale alcoolice în sistemul de polimerizare — gradul de polimerizare se mărește, atingînd și depășind cu mult pe cel obținut în hidrocarburi.

Se observă cît de mult variază gradul de polimerizare și constanta reacției de transfer, calculată după ecuația comunicată anterior [1], în funcție de natura chimică a mediului de reacție, obținîndu-se pentru $\overline{P}$ valori între 100 și 2 900, iar pentru constanta reacției de transfer, valori între $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ și $65 \cdot 10^{-4}$.

Merită a fi subliniat faptul că substanțe cu structură chimică asemănătoare permit obținerea unor polimeri cu grad de polimerizare foarte diferit: în metanol, $\overline{P} = 675$, în etanol $\overline{P} = 200$. În timp ce metanolul, etanolul și etilenglicolul — în comparație cu heptanul sau benzenul — duc la scăderea gradului de polimerizare, glicerina, substanță cu număr mai mare de grupe funcționale alcoolice, duce la obținerea unor polimeri cu grad de polimerizare de 2—3 ori mai mare decît cel obținut în hidrocarburi.

Tabela 1

Nr. crt.	Mediul de reacție	Caracteristicile polivinilacetatului		Constanta de transformare,
		(η)	$\overline{P}$	C
1	Benzen	50	1 000	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$
2	Metanol	40	675	$2 \cdot 10^{-4}$
3	Etilenglicol	42	800	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$
4	Glicerină	100	2 900	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
5	Etilencarbonat	37	600	$5{,}45 \cdot 10^{-4}$
6	Acetonă	25	316	$14 \cdot 10^{-4}$
7	Metiletilcetonă	12	100	$65 \cdot 10^{-4}$
8	Acetat de metil	65	1 500	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$

Polivinilacetatul cu greutate moleculară deosebit de mare poate fi obținut din glicerină. La un raport acetat de vinil/glicerină de 80/20, s-a obținut polivinilacetatul cu un $\overline{P}$ de peste 5 000. Această acțiune a glicerinei este surprinzătoare și explicarea ei completă va fi posibilă numai după terminarea experi-

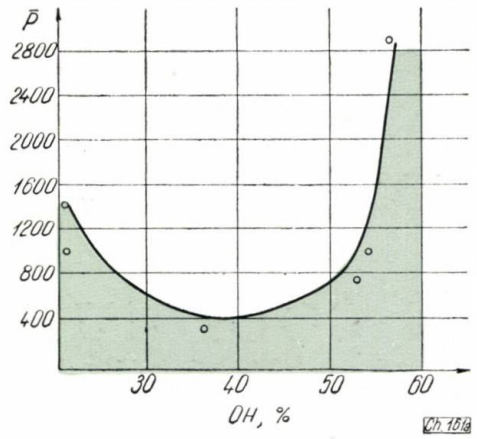


Fig. 1.

mentărilor în curs. În tabela 3 sînt indicate caracteristicile polivinilalcoolului obținut prin hidroliza alcalină a poliacetatului de vinil rezultat din polimerizarea acetatului de vinil în medii de reacție diferite.

Hidroliza s-a realizat la temperatura de 40°C în prezența a 4% NaOH în soluție de metanol. Din datele tabelelor 1 și 3 rezultă posibilitatea de a obține poliacetați și polivinilalcooli cu gamă foarte variată de greutăți moleculare în condițiile aceluiași raport molar acetat de vinil/mediu de polimerizare, deci fără a modifica productivitatea utilajului, numai prin simpla schimbare a mediului reacției de polimerizare a vinilacetatului. Această posibilitate poate prezenta interes practic pentru fabricarea unor sortimente de polivinilacetat și polivinilalcool.

Din tabela 4 rezultă că depolimerizarea polivinilacetatului în timpul hidrolizei sale la polivinilalcool, exprimată prin gradul de ramificare calculat după formula lui S a k u r a d o [6], depinde, de asemenea în foarte mare măsură, de natura chimică a mediului reacției de polimerizare a acetatului de vinil. Din aceste date nu rezultă o corelație între gradul de polimerizare inițial al polivinilacetatului și gradul de ramificare, în schimb se întrevede o corelație a acestuia din urmă, cu natura chimică a mediului reacției de polimerizare a acetatului de vinil. Astfel, pentru cetone, gradul de ramificare are valorile cele mai mici, pentru etanol, metanol, etilenglicol, glicerină — indiferent de gradul de polimerizare al polivinilacetatului care variază foarte mult, de la 2 900 la 675 — gradul de ramificare, deși nu are aceleași valori, este totuși de același ordin de mărime.

Un interes deosebit prezintă constatarea influenței pe care o exercită mediul reacției de polimerizare a acetatului de vinil asupra gradului de cristalinitate al polivinilalcoolului rezultat (tabela 5). Spre deosebire de hidrocarburile alifatice, aromatice, alcooli și esteri, folosirea cetonelor inferioare ca mediu de

Tabela 2

Nr. crt.	Mediul de reacție	Sistemul de reacție OH/100 g, %	$\overline{P}$
1	Heptan	0	1 450
2	Benzen	0	1 000
3	Etanol	36	200
4	Metanol	53	675
5	Etilenglicol	54,7	800
6	Glicerină	55,3	2 900

Tabela 3

Nr. crt.	Mediul de reacție	Caracterisiticile polivinilalcoolului		
		(η)	$\overline{P}$	Grad hidroliză, %
1	Heptan	55	860	29,3
2	Benzen	57	920	99
3	Metanol	44	600	99
4	Etilenglicol	53	700	99
5	Glicerină	68	1 300	99
6	Etilencarbonat	42	500	99
7	Acetonă	32	300	99
8	Metiletilcetonă	15	100	99
9	Acetat de metil	60	1 000	99

Tabela 4

Nr. crt.	Mediul de reacție	Polivinilacetat, $\overline{P}$	Polivinilalcool, $\overline{P}$	Grad ramificare $\frac{1}{APV} - \frac{1}{PVAc}$
1	Heptan	1 450	860	0,00042
2	Benzen	1 000	920	0,00008
3	Metanol	675	600	0,00018
4	Etilenglicol	800	700	0,00015
5	Glicerină	2 900	1 300	0,00038
6	Etilencarbonat	600	500	0,0012
7	Acetonă	316	310	0,00006
8	Metiletilcetonă	100	100	0,00004
9	Acetat de metil	1 500	1 000	0,00034

Tabela 5

Nr. crt.	Mediul de reacție	Grad de cristalinitate relativă, %
1	Heptan	30
2	Benzen	30
3	Metanol	30
4	Etilenglicol	30
5	Glicerină	30
6	Etilencarbonat	25
7	Acetonă	65
8	Metiletilcetonă	65
9	Acetat de metil	30

reacție de polimerizare a acetatului de vinil favorizează în mod evident creșterea gradului de cristalinitate al polivinilalcoolului, așa cum rezultă și din roentgenogramele din figura 2.

Apare deci o posibilitate cu totul nouă de a obține polivinilalcool cu grad de cristalinitate ridicat*.

Tabela 6

Nr. crt.	Mediul de reacție	Grad de cristalinitate relativă, %	Constanta de transformare, C
1	Benzen	30	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$
2	Metanol	30	$2 \cdot 10^{-4}$
3	Etilenglicol	30	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$
4	Glicerină	30	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
5	Etilencarbonat	25	$5{,}45 \cdot 10^{-4}$
6	Acetonă	65	$14 \cdot 10^{-4}$
7	Metiletilcetonă	65	$65 \cdot 10^{-4}$
8	Acetat de metil	30	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$

Gradele de ramificare foarte mici ale polivinilacetatului obținut în mediul cetonelor inferioare pentru metiletilcetonă sînt egale cu zero (tabela 4) și demonstrează că și polivinilacetatul polimerizat în aceste condiții are un grad de cristalinitate mai mare. Se pare că influența exercitată asupra cristalinității polivinilacetatului și polivinilalcoolului este legată de intensitatea reacțiilor de transfer de lanț provocată de mediul de reacție folosit la polimerizarea acetatului de vinil.

Din datele tabelei 6 rezultă că pentru cazul cetonelor, care influențează în mod pozitiv creșterea gradului de cristalinitate, și constanta reacției de transfer are valori mult mai mari decît pentru toate substanțele studiate.

În concluzie, datele experimentale expuse evidențiază influența importantă exercitată de mediul reacției de polimerizare a acetatului de vinil asupra gradului de polimerizare al polivinilacetatului și a constantei reacției de transfer asupra gradului de ramificare al polivinilacetatului și a gradului de cristalinitate al polivinilalcoolului rezultat.

* Aceasta a făcut obiectul unei cereri de brevetare.

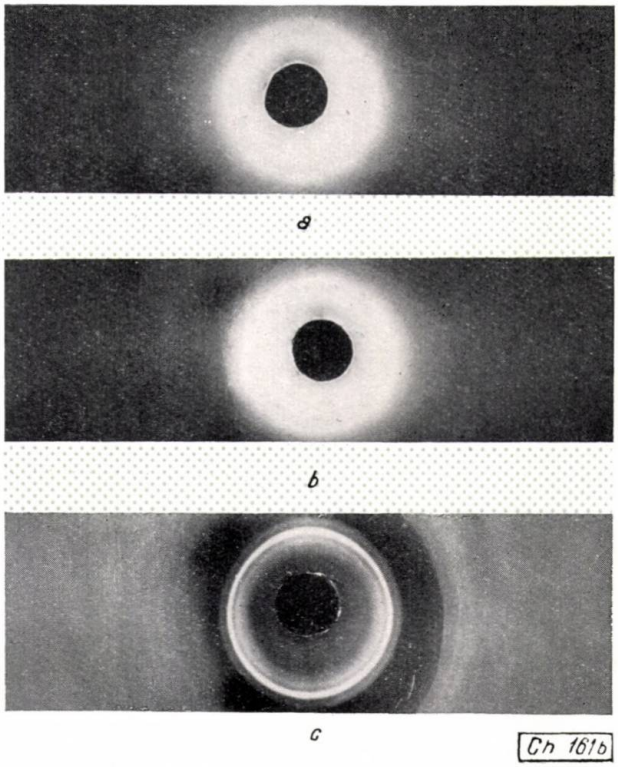
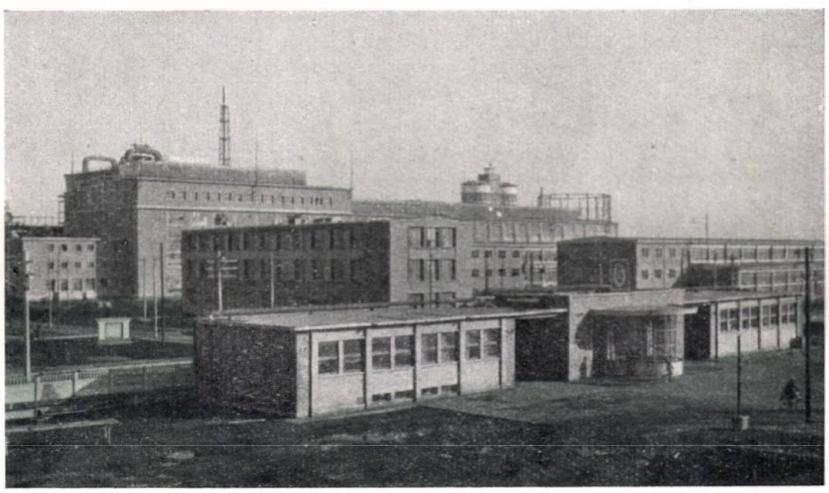


Fig. 2:
a — roentgenograma polivinilalcoolului obținut din polivinilacetat polimerizat în benzen; *b* — roentgenograma polivinilalcoolului obținut din polivinilacetat polimerizat în metanol; *c* — roentgenograma polivinilalcoolului obținut din polivinilacetat polimerizat în metiletilcetonă.

Bibliografie

1. Alexandru, L., Opriș M. În: Visokom. Soed. nr. 2, februarie 1961, p. 306.
2. Alexandru, L., Opriș M. În: Rev. Chim., nr. 5, mai 1961, p. 287.
3. Alexandru, L., Butaciu, F., Balint, I. În: Rev. Chim. nr. 6, iulie 1961, p. 329.
4. Alexandru, L., Butaciu, F., Balint, I. În: J. prak. Chem. nr. 3–4, mart-april 1962, p. 125–131.
5. Palit, S., Kumar, S. În: Proc. Roy. Soc. (London), 1954, p. 82–95.
6. Kapur, B., Joshi, R. În: J. Polym. Sci. 1954, p. 489–496; Schildknecht, C. E. În: Polymer Processes, p. 175–198.
7. Sakurado, I., Fujikawo, M. În: Chem. High. Polym. (Japan) 2, 1945, p. 143.



Combinatul de îngrășăminte azotoase Roznov — vedere parțială

St. Anastasiu, R. Iordănescu și V. Vasilache

Noi aspecte asupra obținerii pînzelor-tip murdărite artificial, în vederea determinării puterii de spălare

Nota I

Spălarea este una dintre utilizările cele mai importante ale agenților de suprafață și de aceea, odată cu dezvoltarea cercetărilor și producției de detergenți din țara noastră, a devenit necesară stabilirea unei metode de evaluare a ei.

Deoarece atît procesul fizico-chimic, cît și condițiile practice sînt diferite în cazul spălării fibrelor textile și în cel al suprafețelor tari, aceste două probleme se tratează separat. Prezenta lucrare se referă numai la evaluarea spălării fibrelor textile. În literatura de specialitate mai veche, puterea de spălare a unui detergent se aprecia prin interpretarea unor efecte de suprafață izolate ca: tensiunea superficială și interfacială, spumarea, dispersarea etc. [1, 2]. În prezent, deoarece se consideră stabilit că fenomenul de spălare este complex, datorîndu-se efectului conjugat al acțiunilor fizico-chimice și mecanice ale sistemului de spălare, pentru a determina puterea de spălare trebuie să speli [3]. De aceea, metodele noi se bazează pe măsurarea directă a gradului de albire al unui material textil-tip murdărit artificial în condiții standard, care a fost supus spălării într-o mașină de spălat de laborator, de asemenea în condiții standardizate. În felul acesta reiese acțiunea agentului de spălare în funcție de condițiile în care este pus să acționeze.

După cum rezultă din literatură, s-a găsit o varietate de soluții în alegerea:

— materialului textil (substratul);
— compoziției și modului de murdărire;
— mașinii și condițiilor de spălare;
— metodei de măsurare a îndepărtării murdăriei.

Ca *material textil* se poate folosi orice material din bumbac, lînă, mătase, fibre artificiale sau sintetice [4]. Întrucît murdăria aderentă la bumbac este cea mai grea de îndepărtat, bumbacul este fibra cea mai utilizată în acest scop [1—6, 8—19], deoarece se consideră că un agent de spălare care spală bine bumbacul va spăla bine și celelalte fibre, în condiții convenabile de *p*H. În plus, în practică bumbacul este fibra cea mai utilizată și mai des spălată [20].

Pentru asigurarea caracteristicilor standard, țesătura trebuie să fie dezapretată și curățată înainte de a fi supusă murdăririi artificiale [2, 9, 13]. În felul acesta, pe de o parte se elimină efectul de coloid protector al apretului în timpul procesului de spălare, iar pe de altă parte murdăria artificială nu se aplică pe o altă murdărie.

Compoziția murdăriei artificiale constituie unul dintre subiectele mult discutate, avînd în formularea ei un puternic element arbitrar, ceea ce a condus la tipuri foarte variate. În general, compoziția de murdărire cuprinde trei elemente [1, 4, 6, 8, 9, 11, 12]:

1. Un pigment sau un amestec de substanțe (3—15 componenți) care murdăresc și permit astfel măsurarea efectului spălării. În general, se cere ca aceste substanțe să fie agenți naturali de murdărire, iar caracteristicile lor să fie constante. În cele mai multe cazuri se utilizează cărbunele sau praful de stradă.

2. Un liant de tip uleiuri minerale sau grăsimi vegetale și animale.

3. Un mediu de dispersie ca fracțiuni petroliere, solvenți organici cloruranți, uneori apă.

Pentru a ilustra varietatea compozițiilor de murdărire se dau cîteva exemple:

— În U.R.S.S., se utilizează un amestec de negru de fum, ulei de floarea-soarelui, ulei de vaselină și tetraclorură de carbon [11].

— În R.S.C., se lucrează pe două tipuri de murdărire [12]: ușoară (pe bază de tuș dizolvat în lapte desmîntînit) și grea (pe bază de negru de fum, ulei de arahide, ulei de parafină și benzină).

— În S.U.A., din diversitatea de tipuri deosebim două mai caracteristice — unul care utilizează, ca mediu de dispersie, tetraclorura de carbon, și altul, apa. Primul este pe bază de «Oildag» (suspensie de grafit coloidal în ulei mineral) și ulei vegetal [7, 9, 13], cel de-al doilea pe bază de «Aquadag» (grafit dispersat în apă cu ajutorul unui emulgator) și ulei solubil comercial Shell-Virgo 38-P [9, 14, 15].

— Uzina Hoechst utilizează șapte tipuri de murdăriri cunoscute sub denumirea Ta-Mi-Stra, pe bază de seu, ulei mineral, praf natural și praf sintetic [6, 8].

În ceea ce privește *modul de aplicare* al murdăriei pe materialul textil, se cunosc mai multe procedee:

— prin imersia materialului în baia de murdărire [5, 8, 9];

— prin imprimare, murdăria aplicîndu-se pe o singură față a materialului [1, 21];

— prin stropire [21].

De obicei, sînt preferate procedeele prin imersie care realizează o depunere uniformă în strat mai fin.

Indicațiile din literatura de specialitate asupra mașinilor de murdărit sînt reduse. În general se utilizează dispozitive cu role pentru ghidarea pînzei prin baia de murdărire și apoi, eventual, într-un uscător în care se suflă aer cald termostatat [9, 13]. Pînzele murdărite se păstrează la rece și la întuneric, avînd un timp limitat de valabilitate.

Mașina de laborator pentru spălat prezintă o mare varietate de tipuri [2, 8, 22], care realizează în principiu operația de spălare prin efectul combinat al acțiunii fizico-chimice a produsului de spălare și al unei acțiuni mecanice, aplicată constant.

Condițiile de spălare variază în funcție de tipul de mașină de spălat (agitare, raport de flotă, timp), de tipul de pînză murdărită și de natura agentului de spălare, respectiv de domeniul lui de utilizare (concentrație, temperatură, *p*H, adaos de electroliți, duritatea apei).

Efectul spălării se măsoară fie prin determinarea reflectanței pînzelor murdărite înainte de spălare și după spălare [2, 8, 9, 13, 19], fie prin măsurarea transmisiei luminii prin flota de spălare epuizată, în care se află în suspensie murdăria îndepărtată [14, 15]. În general, se preferă metodele reflectometrice, deoarece rezultatele metodelor prin transmisie sînt influențate de turbiditatea soluției de detergent [13, 19].

În cazul metodei reflectometrice, efectul spălării se exprimă ca putere de spălare pentru o anumită concentrație a agentului de spălare și pentru anumite condiții de lucru în funcție de gradul de alb al țesăturii înainte de murdărire (A), după murdărire (B) și după spălare (C):

$$S = \frac{C - B}{A - B} \cdot 100.$$

În concluzie, din datele din literatură, cea mai dificilă dintre problemele ridicate în evaluarea agenților de spălare este problema pînzelor murdărite.

După H a r r i s [9, 13], cerințele pentru o pînză-tip murdărită artificial sînt:

a) țesătura să fie uniformă, iar depunerea murdăriei să fie — de asemenea — uniformă;

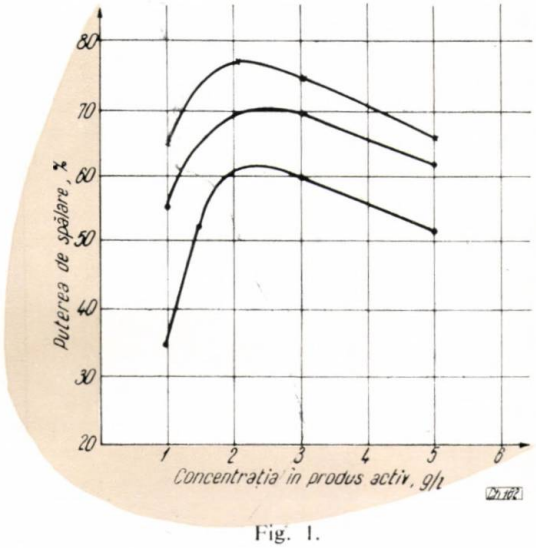


Fig. 1.

b) operația de murdărire să dea o aceeași cantitate de murdărie inițială și o aceeași valoare de îndepărtare a ei pentru un detergent dat, în anumite condiții de spălare;

c) valorile de îndepărtare a murdăriei să fie reproductibile;

d) efectul de îmbătrînire să fie minim.

Pentru asigurarea condițiilor indicate la punctul *b* și *c* este necesară o etalonare a pînzelor murdărite în anumite condiții, pînă se obține o anumită retentivitate a murdăriei la fibră, care se determină printr-o spălare cu un agent-etalon.

Uniformitatea calității pînzei-tip murdărite, inclusiv a retentivității murdăriei la fibră, este dată de trei valori:

— gradul de alb al pînzei murdărite;

— puterea de spălare a apei pentru anumite condiții;

— puterea de spălare a agentului de spălare etalon în aceleași condiții.

Iată, de exemplu, în tabela 1, aceste valori pentru pînza murdărită, tip Testfabrics Inc. [9]:

Tabela 1

Nr. crt.	Caracteristici	
1	Gradul de alb inițial al pînzei murdărite	26±2
2	Puterea de spălare a apei	20%
3	Puterea de spălare a agentului	40—50%

De asemenea, o pînză murdărită trebuie să dea o curbă de spălare normală, înțelegînd prin curbă de spălare valorile puterii de spălare în funcție de concentrație. În figura 1 se dă, după S t ü p e l [23], un grup de curbe de spălare pentru diverse produse.

Se observă că toate curbele au aceeași alură, trecînd prin valori mici pentru concentrații mici de detergenți (concentrații sub C_k), apoi valorile cresc trecînd printr-un maxim corespunzător optimului coloidal al lui Rebinder (C_k), ca apoi să scadă lent și liniar [23, 25].

Datorită naturii specifice a combinațiilor murdărie-substrat, tipurile de pînze murdărite au un rol hotărîtor în rezultatele evaluării, fapt pus în evidență de lucrările lui Harris și Stüpel [5, 6], din care reiese faptul că același detergent, evaluat în aceleași condiții pe diverse tipuri de pînză murdărită, dă curbe de spălare diferite [6].

De aceea nu se poate cere decît ca, prin natura ei, un tip de pînză murdărită artificial să permită o triere, respectiv o clasificare, cît mai justă a agenților de spălare, iar rezultatele să fie reproductibile.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. Produsele utilizate, aparatura folosită, condițiile generale de lucru

Tehnica operației de murdărire, condițiile de spălare și determinarea efectului de spălare sînt descrise amănunțit în standardul elaborat de ICECHIM, care va intra în vigoare în cursul anului 1962.

În cele ce urmează se dau numai unele indicații esențiale asupra produselor și aparaturii folosite, precum și asupra condițiilor de lucru aplicate în cercetările efectuate în vederea obținerii pînzelor-tip murdărite artificial:

— Ca *material textil*, spre a se asigura uniformitatea murdăririi s-a ales pînza albită din bumbac, STAS 322—49, cu următoarele caracteristici similare cu cele ale țesăturilor indicate în literatura de specialitate [8]:

— lățime: $80 \pm 1{,}5$ cm;
— greutate 145 ± 7 g/m^2;
— desime în urzeală: 257 ± 9 fire/10 cm;
— desime în bătătură: 190 ± 8 fire/10 cm.

Dezapretarea și curățarea pînzei s-au făcut conform indicațiilor date de Harris [9].

— *Aplicarea compoziției de murdărire* s-a realizat prin imersie, cu ajutorul unei mașini de murdărire executată, după un proiect ICECHIM, de către Fabrica chimică Orăștie (fig. 2).

— *Mașina de spălat de laborator* (fig. 3) constă dintr-un agitator rotativ (500 rot/min), cu șase locuri în care se fixează termosuri de 50 ml (recipientele de spălare).

— *Condițiile de spălare* s-au pus la punct în cadrul ICECHIM, făcînd obiectul unor cercetări anterioare. Astfel, operația de spălare cuprinde trei faze diferite, și anume:

a) înmuierea statică în soluția de lucru la temperatura de 40°C, timp de 15 min;

b) spălarea propriu-zisă în mașina de spălat de laborator, timp de 30 min, tot la 40°C, la un raport de flotă 1 : 150 (patru bucăți pînză murdărită de 4/4 cm se spală în 150 ml soluție de lucru);

c) clătirea în curent de apă proaspătă, sub agitare manuală, la 20°C, într-un pahar de laborator.

Pînzele clătite se storc ușor cu mîna și se întind pe geamuri plane de sticlă. Uscarea pînzelor spălate s-a făcut la temperatura constantă de 60—65°C, într-o etuvă.

Puterile de spălare s-au determinat în apă distilată pe concentrații de 1, 2, 3, 4 și 5 g/l, calculate în produs activ 100% sau în cazul săpunului, calculate în substanțe saponificabile.

În majoritatea determinărilor s-a utilizat ca agent de spălare săpunul preparat dintr-un amestec de 1 : 1 acid stearic și acid oleic chimic pur; alcalinitatea liberă admisă a fost de maximum 0,05%.

— *Efectul spălării* s-a determinat reflectometric în funcție de reflectanța pînzei înainte de murdărire, după murdărire și după spălare. Reflectanța s-a determinat la reflectometrul Zeiss tip Kugelreflektometer.

B. Alegerea tipului compoziției de murdărire

Considerentele care au determinat alegerea tipului compoziției de murdărire au fost:

1. În privința compozițiilor complexe, s-a considerat că trebuie evitate murdăririle cu mai mulți

Fig. 2.

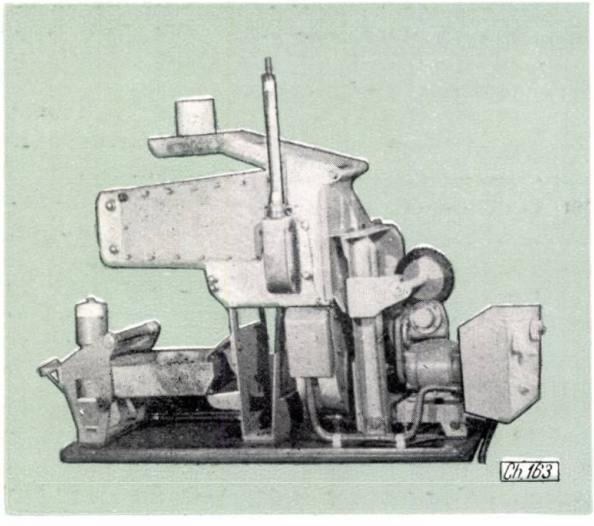
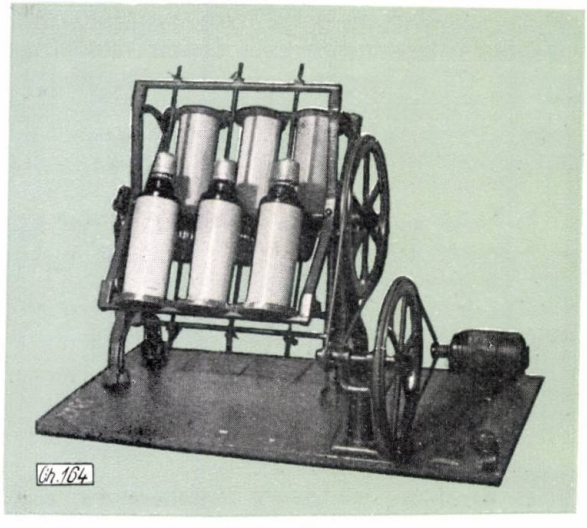


Fig. 3.



componenți pentru asigurarea unei reproductibilități mai ușoare. În felul acesta au fost excluse compozițiile pe bază de praf natural, ca urmare a neuniformității calității lor. În ceea ce privește formulele de praf sintetic, pe lîngă faptul că sînt foarte complicate, ele nici nu pot înlocui praful natural.

2. S-a evitat folosirea grăsimilor animale sau vegetale, deoarece acestea pot conduce fie la efecte sinergetice sau anergetice cu agentul de analizat prin posibilitatea transformării lor directe pe substrat în săpun, datorită *p*H-ului alcalin al flotei, fie la degradarea țesăturii murdărite prin transformările oxidative ale grăsimii (rîncezire).

3. S-au exclus substanțele care, pentru dispersare în baia de murdărire, necesită un emulgator, de exemplu grafitul « Aquadag » indicat pentru dispersare în apă [14, 15], precum și compozițiile care necesită produse cu efect de coloid protector — ca etilceluloza, tragant [6] etc. —, deoarece acestea pot falsifica rezultatele spălărilor prin efectele de suprafață pe care le prezintă.

4. În legătură cu mediul de dispersie, față de cele arătate la punctul *3* s-a renunțat la apă, cu toată ieftinătatea ei. Dintre solvenții nepolari sau slab polari, s-a preferat tetraclorura de carbon, nefiind inflamabilă.

Pentru aceste motive, în cercetările efectuate s-a ales o murdărie simplă, formată din trei componenți, și anume:

— cărbune,
— ulei mineral,
— tetraclorură de carbon.

Pentru obținerea unei pînze-tip murdărite artificial cu acești trei componenți s-a impus lămurirea următoarelor probleme, asupra cărora nu se pot trage concluzii edificatoare din lucrările menționate în literatura de specialitate:

1) caracteristicile fizico-chimice ale cărbunelui și ale uleiului mineral;

2) raportul optim liant/cărbune, în funcție de caracteristicile acestora și

3) stabilirea condițiilor optime de lucru pentru tipul de murdărie ales.

C. Stabilirea caracteristicilor fizico-chimice ale componenților murdăriei și a proporțiilor dintre ei

1. *Încercări preliminare*

Inițial încercările de murdărire s-au efectuat cu următorii componenți, în proporțiile arbitrar alese, și anume:

Component	Caracteristici	Cantități
Cărbune	Grafit de 99,5% C cu o granulometrie conform figurii 4	1 g
Ulei mineral	Ulei de vaselină medicinal, STAS 1092—55	8 g
Tetraclorură de carbon	p.f. 75—77°C; $n_D^{20} = 1{,}4630$	400 ml

Observație. După murdărire, pînzele au fost uscate la temperatura de 50°C, timp de opt ore.

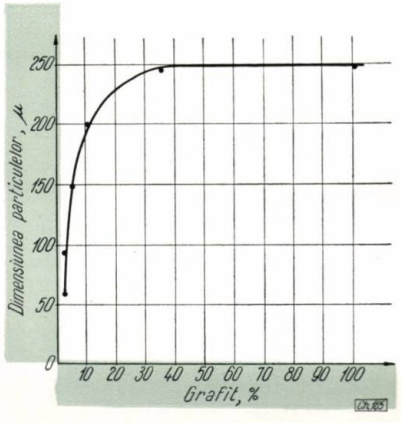


Fig. 4. Curba granulometrică a grafitului *B*.

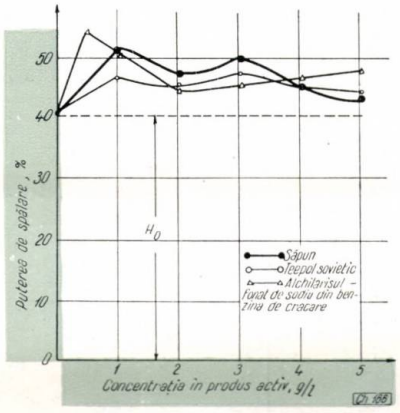


Fig. 5. Puterile de spălare pe trei produse diferite.

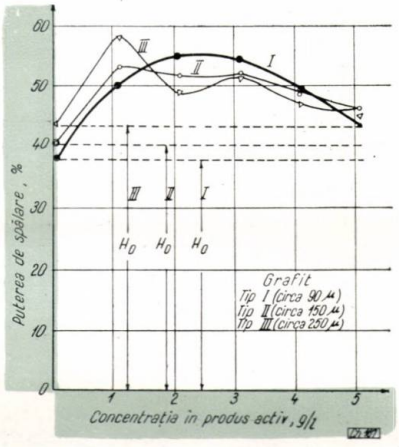


Fig. 6. Puterile de spălare ale săpunului pe diverse sorturi de grafit.

În figura 5 sînt date puterile de spălare funcție de concentrație la temperatura de 40°C în apă distilată, pe trei produse diferite: alchilarilsulfonat de sodiu din benzină de cracare, Teepol — de proveniență sovietică — și săpun. Din compararea acestor curbe de spălare și a valorilor obținute, cu datele din literatura de specialitate (fig. 1 și tabela 1) rezultă următoarele:

a) toate curbele prezintă o alură anormală;

b) valorile spălării-martor cu apă fără agent (H_0) în aceleași condiții sînt mult prea mari (40 unități de putere de spălare);

c) valorile maximelor de spălare în prezența agenților sînt prea mici față de valorile spălării-martor.

S-a considerat că anomaliile observate s-ar datori unei granulometrii necorespunzătoare a grafitului folosit, deoarece aderarea murdăriei la substrat este direct proporțională cu suprafața de contact [26, 27]. Pentru verificarea acestei ipoteze s-au continuat încercările menționate, folosindu-se trei tipuri de grafit cu următoarele dimensiuni ale particulelor:

— tipul I, cu majoritatea particulelor în jur de 90 μ;

— tipul al II-lea, cu majoritatea particulelor în jur de 150 μ;

— tipul al III-lea, cu majoritatea particulelor în jur de 250 μ.

Rezultatele spălărilor cu săpun, la 40°C, ale pînzelor murdărite cu aceste sorturi de grafit sînt redate în figura 6.

Din analiza acestor rezultate reiese că, pentru grafitul cel mai fin (curba *1*), curba de spălare prezintă o alură normală; puterile de spălare pentru apă simplă (H_0) sînt totuși — și în acest caz — mult prea ridicate, ceea ce arată o detașare prea ușoară a murdăriei.

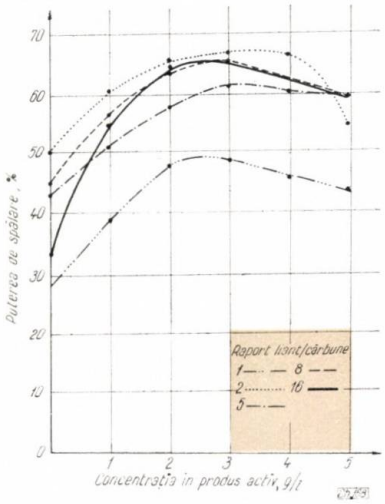


Fig. 7. Cărbune *A*.

În cercetările care au urmat, s-a urmărit eliminarea deficiențelor observate, în primul rînd prin stabilirea raportului liant/cărbune în funcție de granulometria acestuia, deoarece în încercările preliminare s-a folosit un raport liant/cărbune ales arbitrar. De asemenea, s-a urmărit stabilirea importanței naturii cărbunelui.

2. *Stabilirea raportului liant/cărbune în funcție de granulometria și de natura cărbunelui*

Deoarece din datele din literatură rezultă că, dintre sorturile de cărbune folosite, două, deosebite mult ca structură, sînt mai utilizate — grafitul și negrul de fum — s-au făcut experimentări cu negru de fum și cu trei tipuri de grafit, diferite din punctul de vedere al mărimii particulei. Au fost denumite:

— Cărbune *A* — negrul de fum de proveniență U.R.S.S., folosit de către laboratoarele sovietice pentru murdărire.

— Cărbune *B* — grafitul utilizat în încercările preliminare, care are circa 70% particule, în jur de 250 μ (fig. 4).

— Cărbune *C* — grafitul sortat din grafitul *A* pe sita de 10 000 ochiuri/cm² și care are particule de 60—75 μ.

— Cărbune *D* — grafitul coloidal, cu majoritatea particulelor de 3—5 μ (E. Thielmann, Wiesbaden).

Murdăririle efectuate cu fiecare dintre aceste tipuri de cărbune s-au realizat pe diverse raporturi liant/cărbune — respectiv 1, 2, 5, 8 și 16 — și folosind același liant și același mediu de dispersie ca în încercările preliminare. Pînzele murdărite în acest mod s-au spălat, în condițiile-standard arătate, cu săpun la 40°C. Rezultatele obținute sînt prezentate în curbele de spălare din figurile 7, 8, 9 și 10. Din analiza acestor curbe de spălare rezultă că:

a) Puterea de spălare este mult influențată de raportul liant/cărbune și de natura cărbunelui.

b) Pentru fiecare tip de cărbune există o cantitate optimă de liant, pentru care se obține o curbă

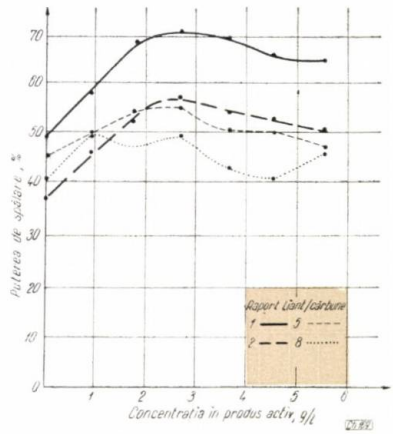


Fig. 8. Cărbune *B*.

de spălare cu alură normală și valorile cele mai diferențiate de puteri de spălare, funcție de concentrație.

Pentru un raport necorespunzător liant/cărbune, curba de spălare prezintă fie anomalii, fie valori care indică o slabă retentivitate a murdăriei la fibră, respectiv o ușoară detașare a ei.

Ca anomalii apar în curba de spălare minime (de exemplu, curbele corespunzătoare raporturilor 5 și 8 pentru cărbunele *B*; 8 pentru cărbunele *C*) sau indiferență față de variația concentrației agentului de spălare în flotă (de exemplu, curba corespunzătoare raportului 5 pentru cărbunele *C* sau raportului 16 pentru grafitul *D*). Retentivitatea mică a murdăriei la fibră este indicată, pe de o parte, de valorile mari ale spălărilor-martor (H_0) cu apă fără agent (de exemplu, 50 pentru raportul 2 la negrul de fum; 45 pentru raportul 5 la grafitul *B*; 56 pentru raportul 1 la grafitul *C* și 31 pentru raportul 2 la grafitul *D*), iar pe de altă parte de valori reale de puteri de spălare prea mici ale agentului (de exemplu, 17,5 pentru raportul 2 la negrul de fum; 8 pentru raportul 8 la grafitul *D* și 8,6 pentru raportul 2 la grafitul *D*).

Denumim putere reală de spălare (h) diferența dintre valoarea maximă de spălare a agentului (H) la concentrația optimă de spălare și valoarea spălării-martor (H_0). Din figura 11, în care este dată variația valorilor H_0 și H în funcție de raportul liant/cărbune pentru tipurile de cărbune alese, rezultă clar că raportul optim este corespunzător valorilor h maxime. Astfel, rezultă că raporturile optime, corespunzătoare tipurilor de cărbune *A*, *B*, *C* și *D*, sînt de, respectiv, 16,1—2 și 5—8.

c) Comparînd comportarea celor trei sorturi de grafit cercetate, respectiv cărbunele *B*, *C* și *D*, se constată că:

— cu cît grafitul este mai fin, cu atît cantitatea optimă necesară de liant crește, grafitul *B* cu particule în jur de 250 μ necesitînd un raport optim liant/grafit de 1—2, iar grafitul *D*, cu particule de 3—5 μ, un raport între 5 și 8;

— este preferabil un grafit cu particule cît mai mici, deoarece — pentru raporturi apropiate de raportul optim liant/cărbune (fig. 11) — puterile reale de spălare *h* sînt mai mari (40% pentru grafitul *D*, față de 20—21% pentru grafitul *B*), iar îndepărtarea murdăriei este mai dificilă. (Valorile H_0 pentru grafitul *D* sînt 23% față de 40% pentru grafitul *B*.) Mai mult decît atît, pentru un grafit fin, valorile H_0 sînt puțin influențate de cantitatea de liant, variația pentru grafitul *B* fiind de 14—15 unități de putere de spălare față de 6 pentru grafitul *D*.

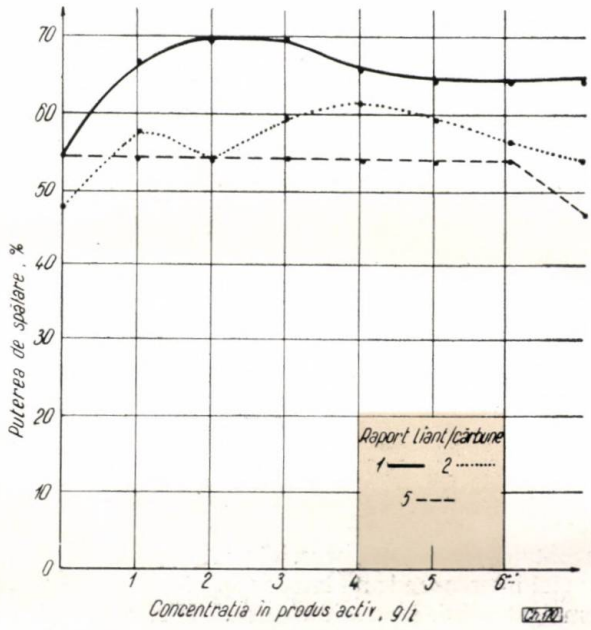


Fig. 9. Cărbune *C*.

d) În ceea ce privește natura cărbunelui, respectiv dacă este preferabil negrul de fum sau grafitul, din încercările efectuate a rezultat că un grafit cu o finețe corespunzătoare (grafitul *D*) dă rezultate mai bune decît negrul de fum. Astfel, pînzele murdărite cu negru de fum nu sînt suficient de uniforme, depunerea murdăriei pe fibră fiind grosolană, fapt care este ilustrat și prin numărul mic de treceri pe care-l necesită pînza prin baia de murdărire pentru atingerea aceluiași grad de murdărire (două treceri față de șase-șapte cîte sînt necesare pentru grafitul *D*).

Ca urmare, retentivitatea murdăriei pentru raportul optim liant/cărbune este mai scăzută (fig. 7 și 11) pentru negrul de fum, valorile H_0 fiind 34—35% față de 23% obținute pentru grafitul *D*, iar valorile *h* fiind de 30% pentru negrul de fum față de 40% pentru grafitul *D*.

3. *Uscarea pînzelor murdărite*

După modul cum se realizează uscarea pînzelor murdărite în vederea îndepărtării mediului de dispersie, raportul liant/grafit poate fi influențat fie prin

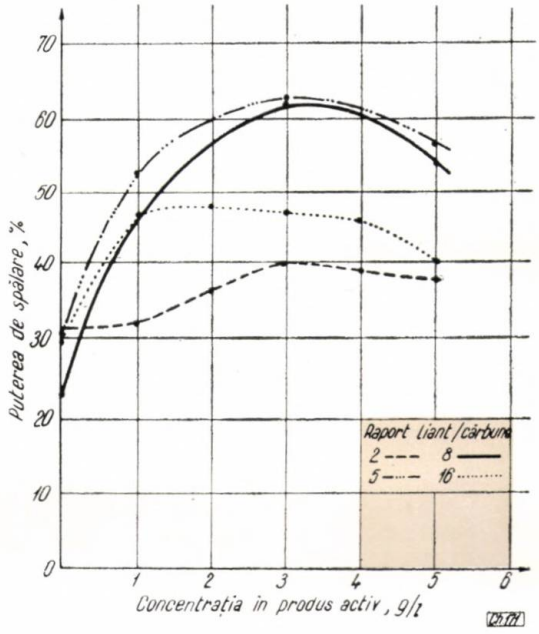


Fig. 10. Cărbune *D*.

neeliminarea totală a mediului de dispersie respectiv prin mărirea raportului de liant, fie chiar prin antrenarea unei părți din ulei o dată cu vaporii de tetraclorură de carbon.

Din aceste motive s-a urmărit stabilirea condițiilor de uscare, precum și controlarea acestei operații.

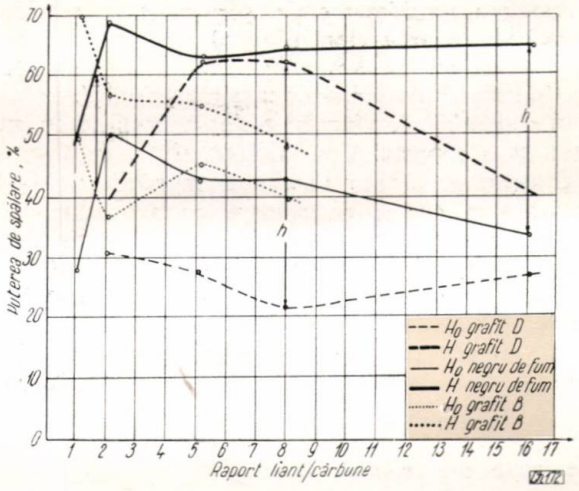


Fig. 11.

În diagramele din figurile 12 și 13 sînt date curbele de spălare pentru pînze murdărite cu grafitul *D* pentru rapoartele liant/grafit 5 și 8, la diverși timpi de uscare la temperatura de 70±1°C. S-a considerat

timpul 0 uscarea inițială de o oră la 50°C. Din aceste diagrame se vede că atît curbele de spălare cît și retentivitatea grafitului la fibră sînt influențate mult de timpul de uscare. De aceea, pentru asigurarea reproductibilității este necesar, în cazul unei murdăriri manuale și uscări în etuvă, ca pînzele să fie

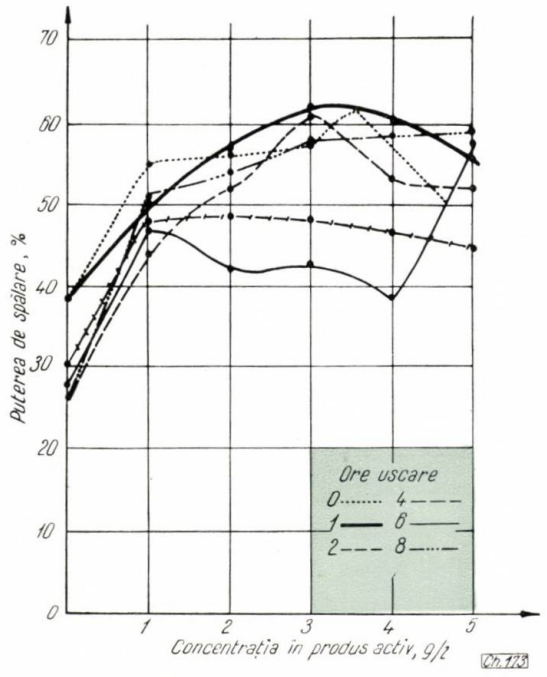


Fig. 12. Grafit *D* (raport liant/grafit = 5).

supuse — înainte de folosire — unei operații de « etalonare ». Etalonarea pînzelor murdărite se face prin uscarea lor pînă la obținerea unor anumite valori ale puterilor de spălare, determinate pentru un agent de spălare considerat etalon. În acest scop, a fost folosit ca agent-etalon săpunul preparat dintr-un amestec de 1 : 1 acid stearic și acid oleic chimic pur, alcalinitatea liberă fiind de maximum 0,05%.

Caracteristicile pînzelor-etalon murdărite cu grafitul *D* la raportul liant/grafit 8, sînt:

— gradul de alb al pînzei murdărite: 14 ± 1;

— alura curbei de spălare cu săpunul-etalon: normală, prezentînd un optim de spălare la 3 g/l la 40°C la apă distilată;

— puterea de spălare *H* la concentrație optimă de spălare (3 g/l): 61 ± 2.

Folosind mașina de murdărit prevăzută cu uscător special, s-a reușit punerea la punct a condițiilor de lucru, astfel încît să nu mai fie necesară operația de etalonare, obținîndu-se întotdeauna pînze murdărite cu caracteristicile arătate.

4. *Influența naturii uleiului (liantului)*

În toate cercetările efectuate a fost folosit drept liant uleiul de vaselină medicinal (STAS 1092-55), care — din punct de vedere chimic — este un ulei parafinos, liber de hidrocarburi aromatice și olefine.

Se știe că, în procesul complex de spălare, fenomenul de emulsionare are un rol hotărîtor. De asemenea, este cunoscut faptul că ușurința de emulsionare și stabilitatea unei emulsii, pentru același mediu de dispersie (în cazul în speță — apa), sînt în primul rînd funcție de natura fazei-ulei și de natura

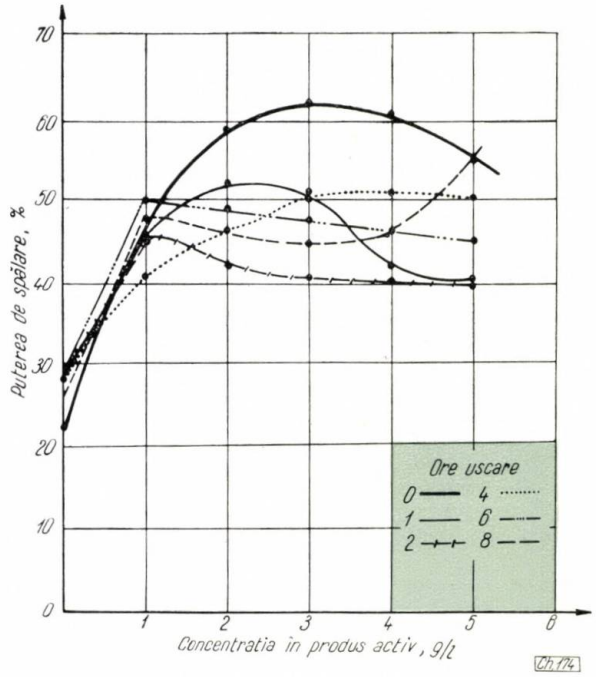


Fig. 13. Grafit *D* (raport liant/grafit = 8).

agentului de emulsionare. Cu alte cuvinte, există o totală interdependență între natura fazei-ulei și natura emulgatorului, respectiv raportul hidrofil/hidrofob al moleculei acestuia.

În aceste condiții, teoretic, apare limpede că valorile puterii de spălare, pentru un același agent de suprafață folosit, depind în mare măsură direct de natura liantului care a intrat în compoziția murdăriei. Spre a se verifica această premisă teoretică, au fost inițiate o serie de cercetări care vor face obiectul unei alte comunicări.

CONCLUZII

Din cercetările efectuate pînă în prezent în problema pînzelor-tip murdărite artificial, în vederea determinării puterii de spălare, se pot trage următoarele concluzii:

a) Cu o compoziție simplă de murdărire, respectiv cărbune și ulei mineral în suspensie de tetraclorură de carbon, se pot obține — prin imersie — pînze de bumbac murdărite care să asigure condiții perfecte de reproductibilitate și să permită diferențierea calitativă a agenților de spălare.

b) S-a demonstrat, ceea ce literatura de specialitate nu arată, că puterea de spălare este mult influențată de raportul liant/cărbune și de natura cărbunelui.

Pentru fiecare tip de cărbune există o cantitate optimă de liant (ulei) pentru care se obține o curbă de spălare cu alură normală și valorile cele mai diferențiate de puteri de spălare, funcție de concentrație. În ceea ce privește natura cărbunelui, grafitul cu finețe de 3—5 μ este superior negrului de fum.

Bibliografie

1. Schwartz, A. M., Perry, J. W. Chimie et technologie des agents tensio-actifs, vol. I. Ed. Dunod, Paris, 1955.
2. Schwartz, A. M., Perry, J. W., Berch, J. Surface active agents, vol. II. Interscience Pub. Inc., New York, 1958.
3. Manneck, H. În: Seifen, Oele, Fette, Wachse, **79**, 1953, p. 594.
4. Götte, E. În: Melliand Textilberichte, **35**, 1954, p. 534.
5. Harris, J. C., Brown, E. L. În: J. Am. Oil. Chem. Soc. **28**, 1951, p. 96.
6. Stüpel, H. În: Fette, Seifen, Anstrichsmittel, **54**, 1952, p. 143.
7. Harris, J. C. În: J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 1952, p. 110.
8. Lindner, K. Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, Stuttgart, 1954.
9. Harris, J. C. Detergency Evaluation and Testing. Interscience Pub. Inc., New York, 1954.
10. Machemer, A. În: Fette, Seifen, Anstrichsmittel, **53**, 1951, p. 35.
11. *** Edinie metodî analiza i oțenki moinșcih veșcestv. VNIIJ, Leningrad, 1958.
12. Hejbalek, Reidl, Smirons. Încercări asupra produselor ajutătoare textile (traducere IDT, 1950).
13. Harris, J. C., Brown, E. L. În: J. Am. Oil Chem. Soc. **27**, 1950, p. 135.
14. Vanghn, T. H., Smith, C. E. În: J. Am. Oil Chem. Soc. **25**, 1948, p. 44.
15. Vanghn, T. H., Smith, C. E. În: J. Am. Oil Chem. Soc. **27**, 1950, p. 249.
16. Anastasiu, St., Jelescu, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață. Editura tehnică, București, 1959.
17. Shell, F. D., Snell, C. T., Reich, I. În: J. Am. Oil Chem. Soc. **27**, 1950, p. 62.
18. Sanders, H. L., Lambert, J. M. În: J. Am. Oil Chem. Soc. **27**, 1950, p. 153.
19. A.A.T.C.C. Research. În: Am. Dyestuff Rep. **45**, 1956, p. 946.
20. Borghetty, H. C., Gantz, G. M. În: Soap and Chem. Specialities, 1959, p. 63.
21. A.A.T.C.C. Research. În: Am. Dyestuff Rep. **44**, 1955, p. 815.
22. Manneck, H. În: Seifen, Oele, Fette, Wachse, **81**, 1955, p. 275.
23. Stüpel, H. Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel, Stuttgart, 1954.
24. Rösch, M. În: Melliand Textilberichte, **35**, 1954, p. 791.
25. Rebinder, P. A. Cercetări asupra fizico-chimiei acțiunii de spălare. Leningrad, 1935.
26. Harris, J. C. În: Textile Res. J. **29**, 1959, p. 99.
27. Kling, W., Lange, H. În: J. Am. Oil Chem. Soc. **37**, 1960, p. 30

Determinarea eficacității unor fungicide cu aplicații în industrie

I. Pitiș

Majoritatea materialelor organice (lemn, piele, hîrtie, textile, lacuri și emailuri, chiar și multe materiale plastice) nu rezistă la acțiunea microorganismelor și în special a unor grupe de ciuperci. Acțiunea agresivă a acestora este deosebit de intensă în condițiile de temperatură și umiditate ridicate ale climatului tropical umed sau în situații similare din zona temperată.

Dezvoltarea acestor ciuperci poate fi împiedicată prin folosirea de substanțe fungicide adăugate materialelor înseși sau lacurilor ori emailurilor folosite pentru acoperirile de protecție.

Literatura de specialitate indică numeroase fungicide, ca: 8-oxichinolații, pentaclorfenolii, pentaclorfenoxiacetații, benzoații, cu valori fungitoxice diferite [1].

Pînă în prezent, produsele fungicide au fost cercetate în țara noastră, în special sub aspectul aplicării lor împotriva dăunătorilor din agricultură. Dezvoltarea exportului de produse industriale în țările cu climat tropical umed a determinat luarea în considerare în fabricile noastre a problemei protecției produselor împotriva acțiunii ciupercilor, respectiv problema utilizării fungicidelor.

Pentru a determina eficiența lor în vederea alegerii celor mai valoroase fungicide, precum și pentru a stabili dacă ele acționează în mod egal asupra tuturor speciilor de ciuperci cunoscute ca cele mai agresive și frecvente în climatul tropical umed, pe diferitele materiale organice folosite de industrie la construirea utilajelor, s-au făcut încercări cu o serie de nouă fungicide, preparate de ICECHIM și propuse a se produce pe scară industrială în Republica Populară Romînă.

Scopul încercărilor a fost realizarea unei aprecieri comparative asupra eficienței lor, pe baza acțiunii asupra dezvoltării ciupercilor. Încercările s-au efectuat în laboratorul de biologie al secției climatizări a Institutului de cercetări electrotehnice din București.

Ca test au fost folosite speciile: *Aspergillus niger* Van Tieghem, cu un echipament enzimatic complex și foarte sensibil la substanțele fungicide și *Trichoderma viride* Pers. ex Fr. specie celulolitică, ambele ciuperci frecvente în aproape toate regiunile globului

și extrem de agresive pentru materiale în condiții favorabile de dezvoltare [2].

În afara acestor două specii care s-au folosit în principal în încercările noastre, s-au făcut încercări și cu alte ciuperci recomandate de către Comisia electrotehnică internațională [3] ca test pentru verificarea rezistenței materialelor electroizolante, astfel: *Paecilomyces varioti* Bainier, *Stachybotris atra* Corda, *Penicillium cyclopium* Westling, *Penicillium brevicompactum* Diercks, *Chaetomium globosum* Kunze.

Experiențele s-au făcut cu cîte trei probe în paralel pentru fiecare fungicid și ciupercă.

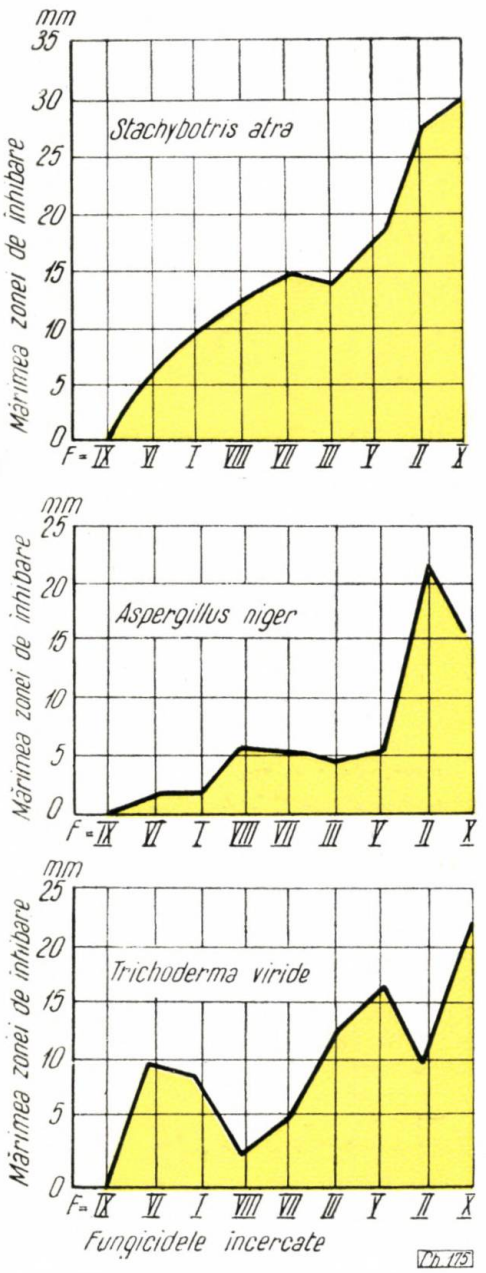


Fig. 1. Efectul celor 9 fungicide asupra dezvoltării ciupercilor: pe ordonată mărimea zonei de inhibare, mm; pe abscisă fungicidele încercate, indicate prin numerele menționate.

Fungicidele încercate au fost următoarele (notate convențional în diagramă cu cifrele *I*—*X*):

Pentaclorfenolat de sodiu	(*X*)
Pentaclorfenolat de cupru	(*III*)
Pentaclorfenolat de zinc	(*VII*)
Pentaclorfenol	(*II*)
Pentaclorfenoxiacetat de cupru	(*V*)
Pentaclorfenoxiacetat de zinc	(*VIII*)
Benzoat de cupru	(*VI*)
Benzoat de zinc	(*IX*)
8-oxichinolat de cupru	(*I*)

Puritatea chimică a acestor fungicide a fost de 90%.

Fig. 2. Eficiența pentaclorfenolatului de cupru se manifestă prin distrugerea sporilor de *Aspergillus niger* din jurul fungicidului, iar la distanță, prin inhibarea dezvoltării ciupercii (crește numai miceliul steril, alb).

Fungicidele experimentate au fost amestecate în mediu nutritiv de malț agarizat, în proporție de 1,250%, și turnate sub forma unei rondele cu diametrul de 10 mm în spațiul rezervat în acest scop în mijlocul mediului de malț agarizat dintr-o cutie Petri cu diametrul de 100 mm. S-au folosit și rondele de 17

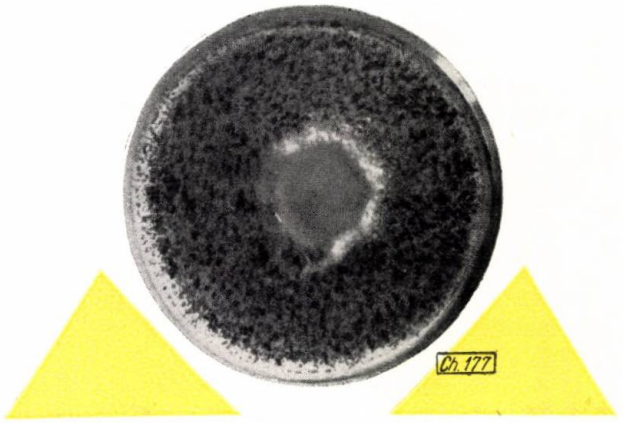


Fig. 3. Lipsa de eficiență a 8-oxichinolatului de cupru asupra dezvoltării lui *Aspergillus niger* se manifestă prin dezvoltarea puternică a ciupercii.

și 20 mm la încercările preliminare, alegîndu-se apoi diametrul de 10 mm corespunzător dimensiunilor cutiei Petri folosite.

Concentrația fungicidelor de 1,250% a fost aleasă pe baza unor experiențe prealabile, pentru a permite efecte vizibile la cît mai multe dintre ciupercile și fungicidele încercate, fiind în același timp apropiată de concentrația utilizată în practica industrială (între 0,5 și 3% pentru fungicidele puternice).

figurile 2 și 3. Din aceste figuri se vede că în timp ce pentaclorfenolatul de cupru a inhibat dezvoltarea fructificațiilor pe mediul nutritiv din jurul fungicidului (fig. 2), pe care s-a dezvoltat numai miceliul alb, steril, 8-oxichinolatul de cupru nu a împiedicat dezvoltarea ciupercii și a fructificațiilor (fig. 3).

Rezultatul încercărilor făcute în paralel și comparativ cu fiecare fungicid în parte, folosind ca test *Aspergillus niger*, este arătat în figurile 4—13.

Tabela 1

Nr. crt.	Materialul încercat	Utilizarea materialului	Proveniența	Plastifiantul	Fungicidul	Dezvoltarea ciupercii după inoculare cu suspensie de spori	
						apoasă	nutritivă
1	CPV negru	Cablaj	R.P.R.	tricrezilfosfat	5% pentaclorfenol	000	000
2	CPV albastru	Cablaj	R.P.R.	tricrezilfosfat	nefungicizat	011	222
3	CPV galben	Ambalaj	R.P.R.	diftalat	nefungicizat	012	233
4	CPV brun	Conductoare	R.P.R.	plastifiat	5% pentaclorfenol	000	000
5	CPV incolor	Diverse	ISO	plastifiat	fungicizat	000	000
6	CPV incolor	Diverse	ISO	plastifiat	nefungicizat	111	233

În mediul din cutia Petri s-au amestecat, cu 20 ore mai înainte, sporii ciupercii test.

Pe timpul experimentării, cutiile Petri s-au păstrat în termostate hidraulice cu umidificare, la temperatura de 29±1°C și umiditatea relativă 95±5%, urmărindu-se timp de 28 zile dezvoltarea ciupercii conform normelor interne stabilite de ICET pentru încercarea rezistenței materialelor electroizolante la acțiunea ciupercilor [4] și măsurîndu-se zona de inhibare la sfîrșitul perioadei de încercare.

Diagramele din figura 1 arată rezultatul încercării celor nouă fungicide, folosind ca test *Aspergillus niger*, *Trichoderma viridae*, *Stachybotris atra*. Se vede că în mod aproape constant unele fungicide se mani-

Pe baza mediei rezultatelor obținute la încercările făcute, eficiența fungicidelor a rezultat, în ordine descrescîndă, astfel:

Grupa I. Pentaclorfenolat de sodiu
Pentaclorfenol
Grupa II. Pentaclorfenoxiacetat de cupru
Pentaclorfenolat de cupru
Grupa III. Pentaclorfenolat de zinc
Pentaclorfenoxiacetat de zinc
Grupa IV. 8-oxichinolat de cupru
Benzoat de cupru
Benzoat de zinc

Experiențele făcute într-o etapă următoare, după metodele ICET [4] și ISO-B [5], asupra materialelor

Tabela 2

Nr. crt.	Materialul încercat	Utilizarea materialului	Proveniența	Fungicidul	Dezvoltarea ciupercii inoculată cu suspensie	
					apoasă	nutritivă
1	Pînză șalvant	Aparate radio	Electronica	pentaclorfenol, 5%	000	000
2	Pînză șalvant	Aparate radio	Electronica	pentaclorfenolat de sodiu, 5%	000	000
3	Pînză șalvant	Aparate radio	Electronica	nefungicizat	233	333

festă printr-o acțiune energică, altele printr-o acțiune mijlocie, iar unele printr-o acțiune mai slabă.

Din experiențele efectuate se arată acțiunea 8-oxichinolatului de cupru și a pentaclorfenolatului de cupru asupra lui *Aspergillus niger*, ilustrată prin

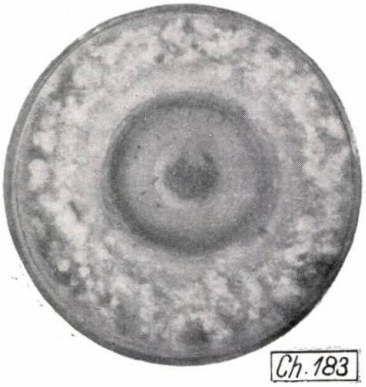
plastice fabricate în țară, cu clorura de polivinil sau pe epruvetele primite pentru încercări în cadrul Comitetului tehnic internațional pentru standardizarea materialelor plastice (ISO), au arătat următoarea comportare a materialelor nefungicizate în raport

Grupa I

Fig. 4. Pentaclorfenolat de sodiu.
Fig. 5. Pentaclorfenol.

Grupa II

Fig. 6. Pentaclorfenoxiacetat de cupru.
Fig. 7. Pentaclorfenolat de cupru.



Grupa III

Fig. 8. Pentaclorfenolat de zinc.
Fig. 9. Pentaclorfenoxiacetat de zinc.

Grupa IV

Fig. 10. 8-oxichinolat de cupru.

Fig. 11. Benzoat de cupru.

Fig. 12. Benzoat de zinc.

Tabela 3

Materialul	Metoda				
	ISO-A	ISO-B	ICET-B	AFNOR (comestibilitate)	AFNOR (invadare)
Nefungicizat	0	2	2	1–2	01
Pentaclorfenol, 1%	0	0	1	0	0

cu cele fungicizate, respectiv eficiența pentaclorfenolului, conform tabelei 1.

Experiențe făcute cu epruvete de materiale textile ca atare și fungicizate cu pentaclorfenol și pentaclorfenolat de sodiu dau rezultatele care confirmă eficiența fungicidelor respective (tabela 2).

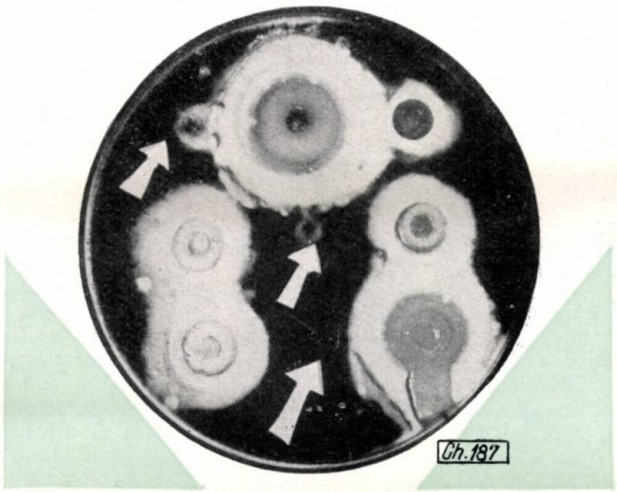


Fig. 13. Efectul celor 9 fungicide asupra lui *Aspergillus niger* (săgețile indică fungicidele cu eficiență redusă) – de la stînga la dreapta și de sus în jos:

Rîndul I: 8-oxichinolat de cupru
pentaclorfenol
pentaclorfenolat de cupru.

Rîndul II: pentaclorfenoxiacetat de cupru
benzoat de cupru
pentaclorfenolat de zinc.

Rîndul III: pentaclorfenoxiacetat de zinc
benzoat de zinc
pentaclorfenolat de sodiu.

De asemenea, aplicarea pentaclorfenolatului în cantitate de 1% la masa de turnare bituminoasă, folosită ca material electroizolant, a asigurat o bună fungicizare a materialului, verificarea rezistenței la ciuperci a materialului făcîndu-se prin mai multe metode [4, 5, 6], cu rezultatele (la încercările de laborator) redate în tabela 3.

Concluzii

Examinînd comportarea diferitelor fungicide se observă că pentaclorfenolatul de sodiu și pentaclorfenolul au cel mai mare efect fungicid, urmate de pentaclorfenoxiacetatul de cupru și de pentaclorfenolatul de cupru.

Încercările cu materiale fungicizate (clorură de polivinil, textile, mase de turnare) au confirmat valoarea pentaclorfenolului și a pentaclorfenolatului de sodiu ca fungicide pentru industrie.

Pînă în prezent, 8-oxichinolatul de cupru a fost considerat ca cel mai corespunzător pentru fungicizarea lacurilor de acoperire și de impregnare, ca și a materialelor expuse acțiunii ciupercilor. Rezultatul încercărilor (figurile 2 și 3) duce însă la concluzia că acest fungicid nu poate să asigure protecția împotriva tuturor speciilor de ciuperci și urmează să fie folosit în amestec cu alte fungicide, care să aibă acțiune atît asupra lui *Aspergillus niger* cît și asupra altor specii rezistente la 8-oxichinolatul de cupru. Aceeași concluzie este determinată și de considerente de ordin economic, și anume prețul ridicat al 8-oxichinolatului de cupru în raport cu pentaclorfenolul și pentaclorfenolatul de sodiu, fungicide care se vor produce la scară industrială în țară.

Considerăm că concluziile reieșite din încercările efectuate pînă acum, coroborate cu încercări de compatibilitate a fungicidelor cu lacurile de acoperire sau cu materialele organice expuse acțiunii ciupercilor, vor duce la soluții mai economice și mai eficace de fungicizare a materialelor.

Bibliografie

1. Metcalff, R. L. Advances in pest control research. New York, Interscience Publishers, 1957.
2. Pitiș, I. Contribuții la studiul comparativ al mucegaiurilor recomandate pentru standardizarea metodei de încercare a rezistenței la mucegaiuri a materialelor plastice. În: Standardizarea, 13, nr. 10, octombrie 1961, p. 493.
3. C.E.I. Essais fondamentaux climatiques et de robustesse mécanique recommandés pour les pièces détachées pour matériel électronique. Comission Électrotechnique Internationale, 68–2, 1960.
4. ICET. Metoda de încercare a materialelor plastice pentru determinarea vizuală a rezistenței la acțiunea ciupercilor. Metode de încercări climatice, ICET, 1961.
5. ISO. Method of test for the determination of the resistence of plastics to mould by visual evaluation. ISO. 61 WG-6/TG-BA, november 1961.
6. AFNOR. Essais de resistance des plastifiants et des matières plastiques à l'action des microorganismes. Pr. X. 41–514, juin 1961.

Spectrele de absorbţie în infraroşu ale unor derivaţi din seria indanului

Graţiela Stănescu şi Mariana Keul

În cadrul cercetărilor efectuate de un colectiv condus de acad. prof. C. D. Nenițescu, privind transpoziţia fenilindanilor sub acţiunea clorurii de aluminiu [1] pentru identificarea produşilor de reacţie s-a folosit şi metoda spectroscopiei în infraroşu. În acest scop a fost necesar un studiu al spectrelor de absorbţie în infraroşu a unor derivaţi din seria indanului.

În literatura de specialitate se cunosc cîteva lucrări în legătură cu spectrele de absorbţie a unor produşi similari.

Lucrarea lui Entel şi Ruof [2] se ocupă cu prepararea şi proprietăţile metilindanilor, folosind spectrele de absorbţie în infraroşu pentru identificarea indanilor metilaţi, din amestecuri cu alte hidrocarburi.

Hastings şi Nicholson [3] dozează 1- şi 2-metilindanii din amestecuri de alchilbenzeni C_{10}, utilizînd, de asemenea, spectrele de absorbţie în infraroşu.

În colecţia D.M.S. [4] sînt redate spectrele unor derivaţi de indani conţinînd grupe OH.

O lucrare mai completă este cea a lui Dannenberg şi Rahman [5], care studiază spectrele benzindanului şi derivaţilor săi metilaţi. Se compară prezenţele bandelor de absorbţie ale benzindanilor cu cele ale unor substanţe asemănătoare cu nuclee benzenice condensate.

În lucrarea de faţă au fost studiate spectrele de absorbţie în infraroşu a indanului, a 1- şi 2-fenilindanului şi 1,3-difenilpropanului; cu ajutorul bandelor de absorbţie caracteristice s-a stabilit o metodă cantitativă de dozare a 1- şi 2-fenilindanilor în amestec.

Spectrele substanţelor cercetate (figurile 1, 2, 3 şi 4) au fost înregistrate cu spectrofotometrul de infraroşu Zeiss UR_{10}.

În tabela 1 sînt redate bandele de absorbţie a celor patru substanţe cercetate, cu indicaţia intensităţii relative a bandelor.

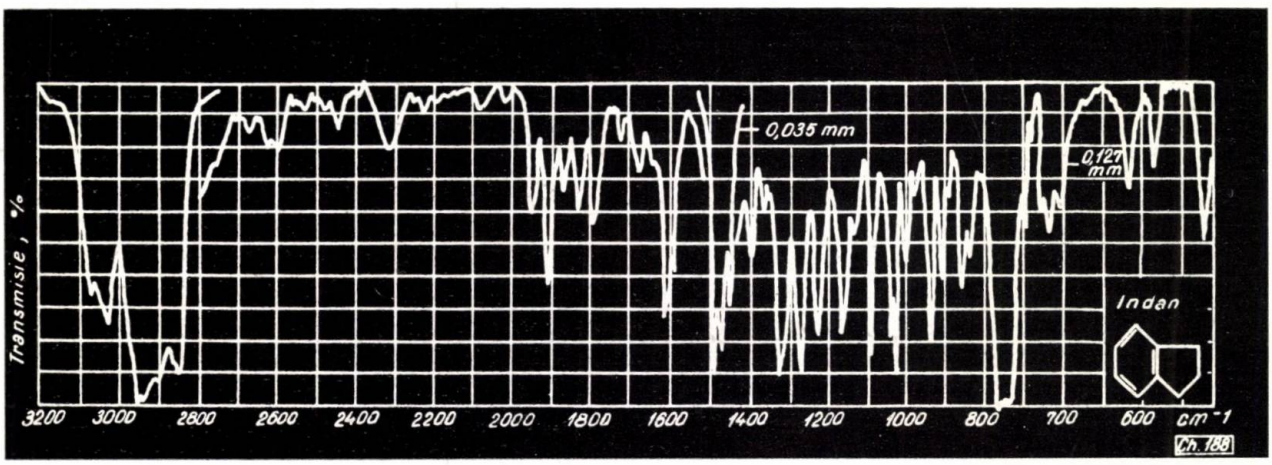
Bandele notate cu * reprezintă bande caracteristice.

În general, au fost identificate frecvenţele fundamentale ale nucleului benzenic, ale nucleului ciclopentanic, cît şi frecvenţele de întindere ale grupului CH_2 din 1,3-difenilpropan.

Nucleul aromatic a fost pus în evidenţă prin bandele redate în tabela 2.

Astfel la 702 cm^{-1} se află banda fundamentală de deformare a legăturii C—H perpendiculară pe planul moleculei $(\nu_4^{H\perp})$ [6], din nucleul aromaitc; între 1 385 şi 1 392 cm^{-1} apare armonica vibraţiei fundamentale de deformare C—H $(2\nu_4)$ [7]. La 1 030—1 032 se găseşte vibraţia legăturii C—H de deformare paralelă cu planul $(\nu_{14}^{H\parallel})$; la 1 460—1 468 cm^{-1}, vibraţia C—C de întindere, (ν_{13}^{CC}); la 3 050—3 080 cm^{-1}, vibraţia C—H de întindere (ν_{12}^{CH}) [6]. Frecvenţele de la 1 610 cm^{-1} se atribuie bandelor de combinare $(\nu_{14}^{H\parallel} + \nu_{18}^{C\parallel})$, dintre vibraţia de deformare C—H paralelă cu planul moleculei

Fig. 1.



$(\nu_{14}^{H\parallel})$ și vibrația de deformare C—C—C paralelă cu planul moleculei $(\nu_{18}^{C\parallel})$ [6]. La 1 810 cm^{-1} apare banda de combinare $(\nu_{18}^{C\parallel} + \nu_{19}^{H\perp})$, dintre vibrația de deformare C—C—C paralelă cu planul moleculei $(\nu_{18}^{C\parallel})$ și vibrația de deformare C—H perpendiculară pe plan $(\nu_{19}^{H\perp})$ [6, 7]. La 1 950—1 955 cm^{-1} apare, de asemenea, o bandă de combinare $(\nu_{11}^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp})$, dintre două vibrații C—H perpendiculare pe planul moleculei $(\nu_{11}^{H\perp}$ și $\nu_{19}^{H\perp})$. Între 2 845—2 860 cm^{-1} apare o altă bandă de combinare din nucleul aromatic $(\nu_9^{CC} + \nu_{17}^{H\parallel})$ dintre vibrația C—C de întindere (ν_9^{CC}) și vibrația C—H paralelă cu planul moleculei $(\nu_{17}^{H\parallel})$.

Frecvențele de la 3 020—3 040 cm^{-1} se pot atribui bandelor de combinare $(\nu_{13}^{CC} + \nu_{16}^{CC})$ dintre vibrațiile C—C de întindere, $(\nu_{13}^{CC}$ și $\nu_{19}^{CC})$.

Fig. 2.

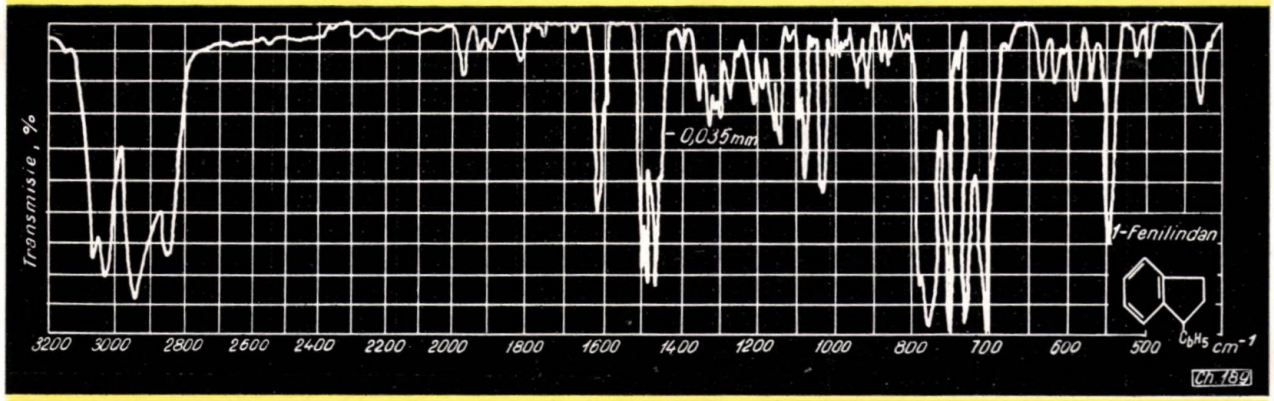


Fig. 3.

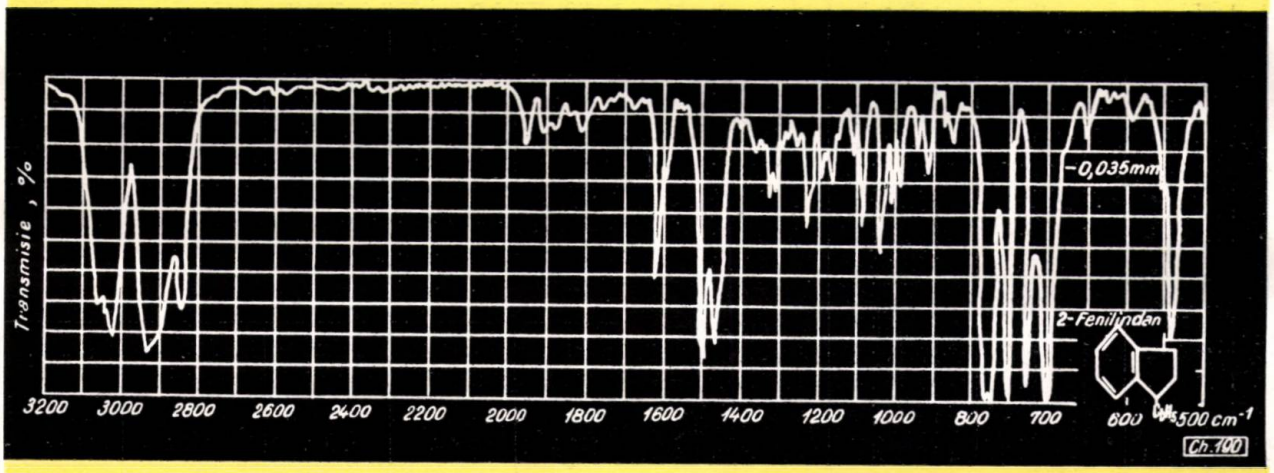


Fig. 4.

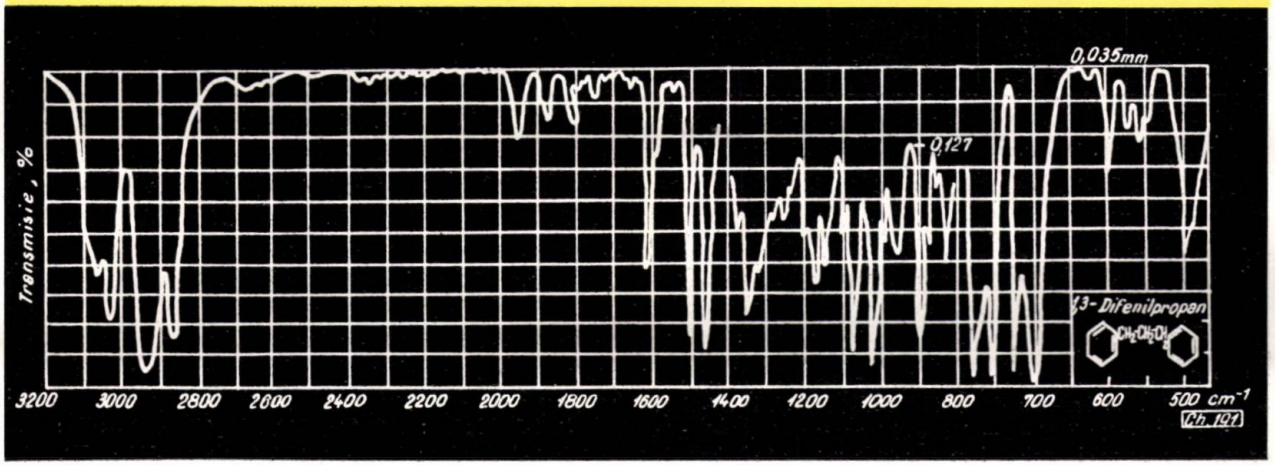


Tabela 1

Indan, cm^{-1}	1-Fenilindan, cm^{-1}	2-Fenilindan, cm^{-1}	1,3-Difenilpropan, cm^{-1}
416 *f.i.*	420 *f.i.*	420 *f.i.*	420 *f.s.*
	485 *m**.		490 *f.i.**
	505 *m.*	500 *m.*	495 *f.i.**
518 *m.*			
	540 *f.i.*	538 *f.i.*	
		555 *i.**	550 *m.*
	564 *i.**		559 *i.**
584 *s.*	585 *i.*		572 *i.**
	600 *m.*	590 *m.*	598 *f.i.*
616 *m.*	612 *i.*	610 *m.*	
		620 *m.*	622 *s.*
	629 *i.**		
		648 *m.**	
	670 *m.*	675 *i.*	
680 *f.s.*			
702 *m.*	702 *f.i.*	702 *f.i.*	702 *f.i.*
740 *f.i.*	740 *f.i.*	740 *f.i.*	740 *f.i.*
760 *f.i.*	760 *f.i.*	760 *f.i.*	760 *f.i.*
	775 *f.i.*	803 *m.*	800 *i.*
	815 m.*		
835 *m.*	845 *i.*	841 *i.*	842 *i.*
858 *i.*	855 *i.*	862 *i.*	
	872 *m.**		870 *m.*
895 *m.*			890 *m.*
910 *i.*	910 *i.*	910 *i.*	910 *f.i.*
935 *i.*	938 *i.*	932 *i.*	
978 *m.*	970 *m.*		970 *m.*
	982 *m.*	985 *f.i.*	980 *m.*
1 000 *m.*	1 005 *i.*	1 005 *f.i.*	1 005 *m.*
1 030 *f.i.*	1 032 *f.i.*	1 032 *f.i.*	1 032 *f.i.*
1 040 *i.*			
	1 080 *f.i.*	1 080 *f.i.*	1 085 *f.i.*
1 088 *f.i.*	1 090 *f.i.**		
	1 110 *m.*	1 100 *i.*	1 110 *m.*
1 132 *m.*			
	1 142 *f.i.*	1 145 *i.*	
1 160 *i.*	1 160 *f.i.*	1 160 *f.i.*	1 160 *i.*
		1 175 *i.*	
	1 181 *i.*	1 182 *i.*	1 180 *i.*
	1 210 *i.*	1 210 *f.i.*	1 210 *m.*
1 222 *i.*		1 225 *f.i.**	
	1 250 *m.*	1 250 *i.*	1 250 *m.*
	1 266 *i.*		
1 270 *f.i.*	1 272 *i.*	1 270 *i.*	1 270 *m.*
		1 290 *i**	
	1 300 *i.*	1 305 *f.i.*	1 300 *m.*
1 318 *f.i.*	1 322 *f.i.*	1 322 *f.i.*	
1 325 *f.i.*			1 338 *i.**
1 300 *m.*	1 353 *i.*	1 355 *i*	1 355 *i.*
1 392 *m.*	1 390 *m.*	1 385 *m.*	1 385 *m.*
1 445 *f.i.*			
1 468 *f.i.*	1 460 *i.*	1 460 *f.i.*	1 460 *f.i.*
1 490 *f.i.*	1 488 *f.i.*	1 488 *f.i.*	1 500 *f.i.*
	1 550 *m.*	1 540 *m.*	1 545 *m.*
1 590 *i.*	1 590 *i.*	1 590 *f.i.*	1 590 *i.*
1 610 *i.*	1 610 *f.i.*	1 610 *f.i.*	1 610 *f.i.*
		1 645 *m.*	
			1 660 *m.*
1 680 *s.*	1 670 *m.*	1 675 *m.*	
	1 710 *s.*	1 710 *m.*	1 710 *s.*
1 725 *s.*	1 730 *s.*	1 730 *m.*	
	1 753 *m.*	1 748 *m.*	1 753 *m.*
1 790 *m.*	1 790 *m.*	1 785 *m.*	1 785 *s.*
1 810 *m.*	1 810 *i.*	1 810 *m.*	1 810 *i.*
1 832 *m.*		1 830 *m.*	
	1 855 *m.*		
1 870 *m.*	1 880 *m.**	1 870 *m.*	1 880 *m.*
1 910 *i.*	1 915 *m.*	1 910 *m.*	
1 950 *m.*	1 955. *i.*	1 955 *i.*	1 950 *i.*
	2 845 *f.i.*	2 842 *f.i.*	
2 860 *f.i.*			2 860 *f.i.*
	2 900 *f.i.*	2 900 *f.i.*	
2 960 *f.i.*	2 945 *f.i.*	2 930 *f.i.*	2 935 *f.i.*
3 040 *i.*	2 025 *f.i.*	3 020 *f.i.*	3 030 *f.i.*
3 080 *i.*	3 055 *f.i.*	3 050 *f.i.*	3 070 *f.i.*
	4 050 *s.*	4 050 *s.*	4 050 *s.*

* *f.i.* = foarte intensă; *i.* = intensă; *m.* = medie; *s.* = slabă.

Nucleul ciclopentanic a fost pus în evidenţă prin bandele redate în tabela 3.

Bandele de la 855—862, 910, 932—938 şi 1 318—1 322 cm^{-1} din spectrele de absorbţie ale indanului, 1- şi 2-fenilindanului se pot atribui nucleului ciclopentanic, prin analogie cu bandele ciclopentanului şi ale unor derivaţi de ciclopentan, citate în literatura de specialitate [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Studii mai recente [12, 13] atribuie bandele de la 928 cm^{-1} legăturii C—C şi 1 316 cm^{-1} legăturii C—C—H din ciclopentan. Aceste bande se regăsesc cu mici deplasări în spectrele redate în tabela 1.

Banda de la 910 cm^{-1} din 1,3-difenilpropan, mult mai intensă decît aceeaşi bandă din indan şi derivaţii indanici, se datoreşte, probabil, vibraţiei C—C de întindere (ν_{21}^{CC}) din propan [6].

În tabela 4 sînt redate bandele prin care s-a pus în evidenţă propanul din 1,3-difenilpropan: banda de la 910 cm^{-1} menţionată anterior şi banda de la 1 338 cm^{-1}, bandă de combinare din propan $(\nu_{20} + \nu_{14})$ a vibraţiei C—H.

Tabela 2

Indan, cm^{-1}	1-Fenilindan, cm^{-1}	2-Fenilindan, cm^{-1}	1,3-Difenil-propan, cm^{-1}	Atribuiri
702 *m.*	702 *f.i.*	702 *f.i.*	702 *f.i.*	$(\nu_4^{H\perp})$
1 030 *f.i.*	1 032 *f.i.*	1 032 *f.i.*	1 032 *f.i.*	$(\nu_{14}^{H\parallel})$
1 392 *m.*	1 390 *m.*	1 385 *m.*	1 385 *m.*	$(2\nu_4^{H\perp})$
1 468 *f.i.*	1 460 *f.i.*	1 460 *f.i.*	1 460 *f.i.*	(ν_{13}^{CC})
1 610 *i.*	1 610 *f.i.*	1 610 *f.i.*	1 610 *f.i.*	$(\nu_{14}^{H\parallel} + \nu_{18}^{C\parallel})$
1 810 *m.*	1 810 *i.*	1 810 *m.*	1 810 *i.*	$(\nu_{18}^{C\parallel} + \nu_{19}^{H\perp})$
1 950 *m.*	1 955 *i.*	1 955 *i*	1 950 *i.*	$(\nu_{11}^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp})$
2 860 *f.i.*	2 845 *f.i.*	2 845 *f.i.*	2 860 *f.i.*	$(\nu_9^{CC} + \nu_{17}^{H\parallel})$
3 040 *i.*	3 025 *f.i.*	3 020 *f.i.*	3 030 *f.i.*	$(\nu_{13}^{CC} + \nu_{16}^{CC})$

Tabela 3

Indan, cm^{-1}	1-Fenilindan, cm^{-1}	2-Fenilindan, cm^{-1}	1,3-Difenil-propan, cm^{-1}	Atribuiri
858 *i.*	855 *i.*	862 *i.*	—	leg C—C
910 *i.*	910 *i*	910 *i.*	910 *f.i.**	
935 *i.*	938 *i.*	932 *i.*	—	
1 318 *f.i.*	1 322 *f.i.*	1 322 *f.i.*	—	leg C—C—H

* (ν_{21}^{CC}) întindere din C_3H_8.

Tabela 4

Indan, cm^{-1}	1-Fenilindan, cm^{-1}	2-Fenilindan, cm^{-1}	1,3-Difenil-propan, cm^{-1}	Atribuiri
910 *i.*	910 *i.*	910 *i.*	910 *i.*	(ν_{21}^{CC}) întindere C—H
—	—	—	1 338 *i.*	$(\nu_{20} + \nu_{14})$

Spectrele de absorbţie în infraroşu ale moleculelor minerale sau organice prezintă bande caracteristice ale grupelor conţinute în moleculă. Aceste bande se atribuie modurilor de vibraţie ale atomilor, vibraţii a căror frecvenţă depinde atît de natura şi poziţia atomilor care vibrează, de mărimea forţelor care leagă atomii în moleculă, cît şi de perturbările datorită prezenţei în moleculă a altor atomi sau grupări de atomi. În esenţă, bandele de absorbţie reflectă modurile de vibraţie ale atomilor în moleculă, determinate de modelul molecular.

Cercetînd comparativ datele din tabela 1, în ceea ce priveşte indanul şi fenilindanii, se vede că în 1- şi 2-fenilindan apar o serie de bande de absorbţie, care se datoresc intrării radicalului fenil în molecula indanului, precum şi o serie de deplasări ale bandelor existente în indan. Astfel, în regiunea 400—700 cm^{-1} găsim următoarele bande care nu apar în indan:

la 1-fenilindan: 485, 505, 540, 564, 600, 629 cm^{-1};
la 2-fenilindan: 500, 538, 555, 590, 620, 648 cm^{-1}.

Bandele indanului de la: 416, 518, 584 și 680 cm^{-1} apar deplasate în 1- și respectiv în 2-fenilindan, la: 420, 420; 540, 538; 585, 590; 670, 675 cm^{-1}.

În acest domeniu (400—700 cm^{-1}), literatura de specialitate [14] indică existența unor bande de absorbție specifice, datorită numărului și poziției substituentului în nucleul aromatic.

În ceea ce privește frecvențele bandelor de absorbție a 1- și 2-fenilindanilor în intervalul 400—5 000 cm^{-1}, se constată, așa cum rezultă din tabela 5, că un număr foarte mare de bande cu intensități apropiate, ale celor doi izomeri, prezintă între ele mici deplasări. După cum se observă, frecvențele bandelor 2-fenilindanului sînt mai mici decît cele ale 1-fenilindanului.

Tabela 5

1-Fenilindan, cm^{-1}	2-Fenilindan, cm^{-1}	1-Fenilindan, cm^{-1}	2-Fenilindan, cm^{-1}
505	500	1 550	1 540
564	555	1 753	1 748
600	590	1 880	1 870
629	620	1 915	1 910
845	840	1 955	1 950
872	862	2 945	2 930
940	932	3 025	3 020
1 110	1 100	3 055	3 050
1 390	1 385		

Diferențele de frecvență a bandelor 1- și 2-fenilindanului reflectă perturbările datorite diferențelor de poziție a atomilor în moleculă și pot fi folosite la identificarea celor doi izomeri în prezență.

În cadrul studiului « Transpoziția fenilindanilor sub acțiunea clorurii de aluminiu » [1] spectrele de absorbție în infraroșu au servit la identificarea produșilor de reacție și la determinarea concentrației lor. S-a stabilit că în aceste condiții, 2-fenilindanul se izomerizează în 1-fenilindan, în timp ce 1-fenilindanul nu trece în 2-fenilindan, ci formează 1,3-difenilpropan, printr-o deschidere a ciclului fenilindanic.

Tabela 6

Substanța	Coeficient de extincție ε la:	
	629 cm^{-1}	648 cm^{-1}
1-Fenilindan	0,45	0,087
2-Fenilindan	0,11	0,25

În scopul identificării produșilor de reacție au fost folosite următoarele bande de absorbție:

1-fenilindan: 485, 564, 629, 815, 872, 1 090 și 1 880 cm^{-1};

2-fenilindan: 555, 648, 1 100, 1 225, 1 290 cm^{-1}.

Aceste bande pot servi la caracterizarea fiecărui component din amestecul de reacție, prin intensitatea și depărtarea lor relativă față de bandele din același interval spectral a celorlalți produși.

Astfel, la cercetarea produsului obținut prin tratarea cu clorură de aluminiu a 1-fenilindanului, spectrele de absorbție în infraroșu au pus în evidență prezența unui alt compus, diferit de 1- și 2-fenilindan, pe lîngă o cantitate de 1-fenilindan netransformat. Compusul semnalat pe această cale a putut fi izolat și identificat chimic [1] ca fiind 1,3-difenilpropan. Înregistrînd spectrul de absorbție al 1,3-difenilpropanului pur, au fost stabilite bandele de la 490, 495, 572, 890 și 1 338 cm^{-1} care au servit la identificarea lui în amestecul de reacție. Folosind coeficientul de extincție calculat pe banda 629 cm^{-1}, s-a apreciat că în amestecul de reacție 1-fenilindanul se află în proporție de circa 70%.

Cercetarea pe cale spectrală a produsului de reacție provenit din izomerizarea 2-fenilindanului în prezența clorurii de aluminiu a pus în evidență formarea 2-fenilindanului. În scopul determinării cantitative a 1-fenilindanului în prezența 2-fenilindanului, s-a ales ca bandă de dozare banda de la 629 cm^{-1} pentru 1-fenilindan și cea de la 648 cm^{-1} pentru 2-fenilindan. Calculul concentrațiilor în 1- și 2-fenilindan s-a efectuat cu ajutorul coeficienților de extincție redați în tabela 6, folosind sistemele de ecuație.

Concluzii

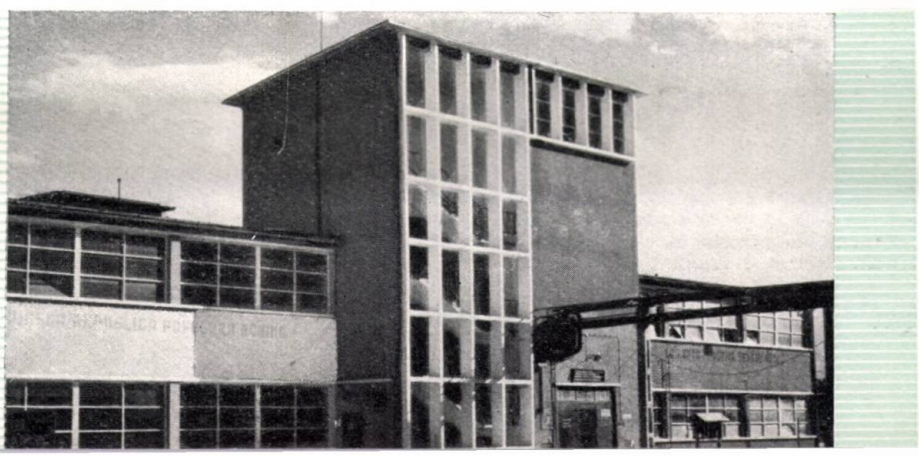
S-au studiat spectrele de absorbție în infraroșu a unor derivați din seria indanului și s-au stabilit bandele de absorbție caracteristice. Cu ajutorul lor s-au putut identifica și doza produșii unor reacții de izomerizare din seria fenilindanilor.

Institutul de cercetări chimice al M.I.P.C.

Bibliografie

1. Neniţescu, C. D., Necşoiu, I. În: Studii şi Cercetări de Chimie **2**, 1961, p. 241.
2. Entel, J., Ruof, C. H., Howard, H. C. În: Anal. Chem. **25**, 1953, p. 1303.
3. Hastings, S. H., Nicholson, D. E. În: Anal. Chem., **32**, 1960, p. 138, 299, 1052.
4. *** Colecţia D.M.S., nr. 2235, 2236. Collection of the University of Birmingham, Chemistry, Dep.
5. Dannenberg, H., Rahman, A. U. În: Chem. Ber, **88**, 1955, p. 1405.
6. Herzberg, G. Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules, New York, 1954, p. 361—365.
7. Bîrcă-Gălăţeanu, D. Publicaţiile Academiei R.P.R. seria fizică tom. IV, 1959, nr. 1, p. 25.
8. Jones, R. N., Sandorfy, C. Infrared and Raman Spectroscopy applications, Chemical Applications of Spectroscopy, New York, 1956.
9. Bîrcă-Gălăţeanu, D. În: Teză de doctorat, Facultatea de ştiinţe Bucureşti, 1937.
10. Bîrcă-Gălăţeanu, D. În: Comunicările Academiei R.P.R. tom V, 1955, p. 339.
11. Marrison, F. În: J. Chem. Soc. 1951, p. 1614.
12. Lebedev, R. S., Sekarev, A. V. În: Optika i spektroskopia, 7, nr. 2, febr. 1959, p. 164.
13. Sverdlov, L. M., Prokofieva, N. I. În: Optika i Spektroskopia, 7, nr. 5, mai 1959, p. 588.
14. Plyler, E. K. În: Disc. Faraday Soc., **9**, 1950, p. 100.

Uzinele chimice Turda — vedere parțială.



Dozarea volumetrică a fierului prin reducerea selectivă cu burete de argint

O. Frehden şi Alice Ovanezian

Metodele volumetrice uzuale pentru determinarea fierului: iodometrică, complexometrică şi manganometrică prezintă dezavantajul că nu au o selectivitate mare şi nu se pot aplica la concentraţii mici de fier, pentru care se folosesc metode fotocolorimetrice.

Printre metodele mai noi de dozare volumetrică a fierului cea care întrebuinţează ca reductor argintul are o selectivitate mai mare.

Literatura de specialitate nu indică întrebuinţarea argintului în scopuri analitice decît sub formă de coloană, iar în ceea ce priveşte dozarea fierului nu indică condiţiile de lucru decît în mediu de acid clorhidric [1, 2, 3, 4].

Coloana (reductorul) de argint, asemănătoare cu coloana de zinc (reductorul Jones) a fost introdusă în practica analitică din anul 1916 [5], iar în anul 1936 aplicată la determinarea fierului [6] şi a molibdenului [7]. În aceste cazuri, reducerea cu argint în mediu de acid clorhidric a fost urmată de titrare cu sulfat ceric, întrebuinţînd ca indicator *o*-fenantrolina feroasă. În anul 1940 reductorul de argint este aplicat la dozarea cuprului şi uraniului [8], iar în 1947 la determinarea vanadiului [9].

Într-o altă lucrare, în anul 1944, reducerea fierului cu reductor de argint este urmată de titrare cu bicromat, întrebuinţînd ca indicator acidul difenilaminsulfonic [10].

În anul 1959, un colectiv de la Universitatea din Praga a întrebuinţat reductorul de argint în mediu de acid clorhioric pentru determinarea MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, BrO_3^-, Sb^{5+}, Ce^{4+} şi Ir^{4+}. În aceeaşi lucrare este descrisă şi determinarea Fe şi V cu soluţie de $Ce(SO_4)_2$ şi a Cu şi Fe cu soluţie de $K_2Cr_2O_7$ [16].

Dozarea fierului prin reducere cu argint în mediu de acid clorhidric, aşa cum este descrisă în literatura de specialitate, nu a găsit o extindere prea mare, deoarece reducerea era urmată de titrare cu reactivi prea puţin accesibili.

Metoda studiată de autori întrebuinţează argintul în cantităţi mici într-o nouă formă, burete sau griş, în mediu de acid sulfuric la fierbere, urmată de titrare cu permanganat de potasiu, şi prezintă în aceste condiţii o selectivitate foarte mare, o simplicitate deosebită la modul de lucru şi la aparatură, un domeniu larg de întrebuinţare (macro- şi microdeterminări) şi avantajul de a întrebuinţa reactivi uzuali.

I. Principiul metodei

Proba care conţine fierul în soluţie se acidulează cu acid sulfuric pînă la concentraţia de 2 *n*, apoi se tratează cu permanganat de potasiu în exces pentru oxidarea substanţelor reducătoare care s-ar putea găsi în soluţie. Excesul de permanganat este redus apoi, la cald, odată cu fierul trivalent de către argint (sub formă de burete sau griş) la Mn^{2+}. După îndepărtarea reducătorului, Fe^{2+} este titrat cu permanganat 0,1 sau 0,02 *n*.

Reacţiile care au loc sînt următoarele:

$$Fe^{3+} + Ag^0 \rightleftarrows Ag^+ + Fe^{2+}$$

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Potenţialul de reducere al argintului este în funcţie de concentraţia ionilor de argint din soluţie. La rîndul ei această concentraţie este determinată de natura şi concentraţia anionului. Astfel, pentru mediul de HCl *n*, $E = 0{,}21$ V.

$[Ag^\cdot]\ [Cl'] = 10^{-10}$; dacă $[Cl'] = 1$ atunci $[Ag^\cdot] = 10^{-10}$

$E = E_0 + 0{,}06 \log [Ag^\cdot] = 0{,}81 - 0{,}06.10 = 0{,}21$ V [2].

În mediu de H_2SO_4 2 *n*, $E = 0{,}67$ V conform calculului următor:

$AB\downarrow \rightleftarrows A + B$ [11]

$[A].\ [B] = s.$

Se indică $ps = -\log s$

$Ag_2SO_4\downarrow = 2Ag^+ + So_1^{2-}$

$ps = 4{,}2$

$s = 10^{-4,2}$ dacă $[SO_4'] = 1$ atunci $[Ag^\cdot]^2 = 10^{-4,2}$ şi $[Ag^\cdot] = 10^{-2,1}$

$E = E_0 + 0{,}06 \log [Ag^\cdot] = 0{,}81 - 0{,}06 \cdot 2{,}1 = 0{,}81 - 0{,}126 = 0{,}674$ V.

În acest mediu se poate deci reduce numai sistemul redox cu potenţial mai mare decît 0,67 V, cum este sistemul:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe_2^+ \quad \text{cu} \quad E_0 = 0{,}78 \text{ V.}$$

În consecinţă nu se reduc următoarele sisteme:

$MoO_2^{2+} + e^- + 2H^+ \rightleftarrows MoO^{3+} + H_2O + 0{,}50$ V

$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Bi^0\downarrow + 0{,}23$ V

$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+ + 0{,}17$ V

$TiO^{2+} + e^- + 2H^+ \rightleftarrows Ti^{3+} + H_2O - 0{,}04$ V

$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb^{\circ}\downarrow$ — 0,13 V

$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Mo^{\circ}\downarrow$ — 0,2 V

$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni^{\circ}\downarrow$ — 0,24 V

$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cd^{\circ}\downarrow$ — 0,40 V

$Cr^{3+} + e^- \rightleftarrows Cr^{2+}$ — 0,41 V

$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn^{\circ}\downarrow$ — 0,76 V

$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mn^{\circ}\downarrow$ — 1, 1 V

$Al^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Al^{\circ}\downarrow$ — 1,67 V

$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ba^{\circ}\downarrow$ — 2,15 V

$S_2O_3^{2-} + 4e^- + 6H^+ \rightleftarrows S^{\circ}\downarrow + 3H_2O$ + 0,50 V

$SO_4^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_2O$ + 0,22 V.

În schimb alte sisteme cum sînt:

$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$ + 1,36 V

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ + 1,51 V

$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$ + 1, 8 V

$ClO_4^- + 2e^- + 2H^+ \rightleftarrows ClO_3^- + H_2O$ + 1, 0 V

$ClO_3^- + 6e^- + 6H^+ \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$ + 1,44 V

chiar dacă se reduc, avînd un potențial redox mai mare, nu deranjează la titrare cu permanganat.

Prezența acidului clorhidric și a clorurilor, care în mod normal deranjează titrările cu permanganat, dacă nu se întrebuințează reactivul Zimmermann-Reinhardt a fost ocolită prin tratarea soluției de analizat cu permanganat înainte de reducere cu argint. Ionul clor este oxidat în parte și scos din reacție prin fierbere, după reacția:

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O.$$

Sarea manganoasă formată acționează mai departe asupra permanganatului, după reacția:

$$2KMnO_4 + 3MnCl_2 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4HCl + 2KCl \quad [12]$$

$$MnO_2 + 2HCl \rightarrow MnCl_4 \xrightarrow{\text{la cald}} MnCl_2 + Cl_2\uparrow \quad [12]$$

În soluții puternic acide și Cl' din KCl se elimină, în parte, după reacția:

$$MnO_2 + 4KCCl + 2H_2SO_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + K_2SO_4 + 2H_2O \quad [12]$$

La adăugarea argintului, în mediu de acid sulfuric viteza de reducere a $KMnO_4$ la MnO_2 și apoi la $MnCl_2$ este mărită. La sfîrșitul reacției Cl' se găsește în soluție numai sub formă de $MnCl_2$ care nu influențează titrarea, ci catalizează oxidarea ulterioară a Fe^{2+} cu permanganat de potasiu.

Din cele arătate mai sus reiese selectivitatea metodei de dozare a fierului prin reducere cu argint în mediu de H_2SO_4 2 *n* la fierbere, precedată de oxidare și urmată de titrare cu $KMnO_4$.

II. Partea experimentală

Mersul analizei

a) Reactivi necesari:

H_2SO_4 sol. 1:4, în volume;

$KMnO_4$ sol. 10%;

$KMnO_4$ sol. 0,1 *n* $\left(\frac{158,03}{5.10}\right.$ g/1 000 ml apă$\left.\right)$ sau

$KMnO_4$ sol. 0,02 *n* $\left(\frac{158,03}{5.50}\right.$ g/1 000 ml apă$\left.\right)$.

Factorul soluției se stabilește cu sare Mohr.

Argint spongios [13]. Buretele de argint se obține din orice sare organică de argint, prin calcinare la 400—500°C. Este preferabil din tartrat de argint care se prepară prin precipitarea tartratului de amoniu (acid tartric neutralizat cu amoniac, la fenolftaleină) cu azotat de argint. Precipitatul se filtrează la trompa de vid, se spală de 2—3 ori cu apă, iar pasta obținută se taie în bucăți de circa 2 cm^3 și se calcinează pe porțelan la 400—500°C pînă rămîne argintul metalic, spongios și alb.

Argint griș [2]. Argintul sub formă de griș se obține din azotat de argint, prin reducere cu zinc sau cupru. 30 g $AgNO_3$ se dizolvă în 400 ml apă, se adaugă cîteva picături de HNO_3. Se introduce apoi o foaie de cupru metalic de 10 cm^2 și se agită pînă ce tot argintul s-a depus. Dacă se lucrează cu plăci de zinc electrolitic depunerea se face mult mai repede. Argintul se spală prin decantare cu H_2SO_4 diluat pînă la dispariția completă a ionilor de cupru sau zinc, apoi se usucă la etuvă la 105°C și se păstrează în vas închis.

b) Aparatura

Balon de titrare cu fund plat, de 500 ml, cu git larg și prevăzut cu cioc.

Sticlă de ceas potrivită la gîtul balonului.

Fir de argint.

c) Modul de lucru

Proba care conține 0,1—0,001 g Fe adusă în soluție după extracție sau dezagregare se introduce în balonul prevăzut cu cioc, se acidulează cu H_2SO_4 1:4 pînă la o concentrație de aproximativ 2 *n*. Se adaugă soluție 10% $KMnO_4$ în exces, pînă la culoarea roz persistent, la fierbere; apoi scoțînd cu grijă becul de sub balon se adaugă 1—2 bucăți de argint (circa 0,5—0,6 g) fixate de un fir de argint și se acoperă cu o sticlă de ceas.

Soluția se lasă să fiarbă în continuare pînă cînd devine incoloră și încă 15 min pentru a fi siguri că tot fierul a fost redus. După reducere, firul cu bureții se scoate din soluție, se spală cu apă distilată, fiartă și oxidată cu $KMnO_4$ pînă la culoarea slab roz, iar soluția se titrează cu $KMnO_4$ 0,1 *n* sau 0,02 *n*, după caz. Dacă se întrebuințează griș de argint, viteza de reducere este mai mare, în schimb soluția trebuie filtrată pentru îndepărtarea argintului. Filtrarea se face prin pîlnie Büchner cu vată de sticlă (dacă proba conține silice sau alt precipitat) sau prin pîlnie cu placă poroasă G_1 și vată de sticlă.

Resturile de argint se recuperează prin dizolvare în acid azotic și reprecipitare cu tartrat de amoniu sau reducere cu zinc.

d) Modul de calcul:

$$Fe\,\% = \frac{m \cdot f \cdot 0{,}005584}{a} \cdot 100 \quad \text{sau} \quad Fe\% = \frac{m' \cdot f' \cdot 0{,}0011168}{a} \cdot 100,$$

în care:

m este ml soluție $KMnO_4$ 0,1 *n* cu factorul *f*;

m' — ml soluție $KMnO_4$ 0,02 *n* cu factorul *f'*;

a — proba, g.

1. Verificarea metodei

Pentru a verifica metoda de dozare a fierului prin reducere cu burete de argint s-a lucrat în modul următor:

a) Cu soluție-etalon de sare Mohr. S-au titrat cantități cunoscute de soluție de sare Mohr în soluție 2 *n* de H_2SO_4, cu $KMnO_4$ la temperatura camerei (tabela 1, probele 1 și 2). Aceleași cantități de soluție etalon s-au încălzit la fierbere și s-au titrat cu $KMnO_4$ (probele 3 și 4). La aceste soluții s-a adăugat $KMnO_4$ în exces, apoi burete de argint pentru reducerea excesului de $KMnO_4$ și a fierului și s-a titrat din nou cu $KMnO_4$ (probele 5 și 6).

După cum se observă din tabelă, rezultatele titrărilor sînt identice la soluțiile titrate la rece, la cele titrate la fierbere și la cele reduse apoi cu argint.

Tot din tabelă se observă că este preferabilă îndepărtarea imediată a argintului, după reducere și titrare imediată, altfel se obțin valori puțin mai mici (proba 7). Probele 8 și 9 indică scurtarea timpului de reducere prin întrebuințarea grișului de argint. Probele 10 și 12 arată determinările în prezența acidului clorhidric. În lipsa acidului sulfuric, îndepărtarea ionului clor nu se poate realiza și se obțin valori mult mai mari (proba 10). Dacă se întrebuințează acid sulfuric, oxidarea și îndepărtarea ionului clor se face mult mai bine și eroarea este neglijabilă (probele 11 și 12).

Tabela 1

Nr. crt.	Sol. sare Mohr luată în lucru		H_2O,	H_2SO_4,	Încălzire la fierbere	$KMnO_4$ sol. 10%	Ag burete (g^I) griș (g^{II})	Timp de fierbere după decolorare,	Îndepărtarea argintului	Sol. $KMnO_4$ 0,02 *n*		Fier găsit,
										Titrare 90°C,	Titrare 20°C,	
	ml	Fe, g	ml	ml				min		ml	ml	g
1	20	0,011168	80	25	—	—	—	—	—	—	8,9	0,011168
2	10	0,005584	90	25	—	—	—	—	—	—	4,45	0,005584
3	20	0,011168	80	25	Încălzire	—	—	—	—	8,9	—	0,011168
4	10	0,005584	90	25	Încălzire	—	—	—	—	4,45	—	0,005584
5	20	0,011168	80	25	Încălzire	Exces	$0,5^I$	15	Imediat	8,9	—	0,011168
6	10	0,005584	90	25	Încălzire	Exces	$0,5^I$	15	Imediat	4,45	—	0,005584
7	20	0,011168	80	25	Încălzire	Exces	$0,5^I$	15	După răcirea soluției	—	8,8	0,011036
8	20	0,011168	80	25	Încălzire	Exces	$0,5^{II}$	5	Filtrare Imediat	8,9	—	0,011168
9	10	0,005584	90	25	Încălzire	Exces	$0,5^{II}$	5	Filtrare Imediat	4,45	—	0,005584
10	20	0,011168	80	25+10HCl	Încălzire	Exces	$0,5^I$	15	Imediat	10,3	—	0,012924
11	20	0,011168	80	25+10HCl	Încălzire	Exces	$0,5^I$	15	Imediat	9,05	—	0,011347
12	20	0,011168	80	25+10HCl	Încălzire	Exces	$0,5^I$	15	Imediat	—	9,05	0,011347

Tabela 2

Nr. probei	Proba	Conținut în fier, g	Fier adăugat, g	Fier găsit, g
1	Diatomită brută	0,018696	0,011168	0,029864
2	Barbotină	0,019566	0,011168	0,030734
3	Bauxită	0,075340	0,011168	0,86508
4	Sulfat de bariu	0,00050	0,011168	0,0016168
5	Apă de spălare de la sulfat de bariu	0,00172	0,011168	0,0018368

Tabela 3

Proba	Fe, %			
	Metoda complexometrică	Metoda iodometrică	Metoda reducerii cu Ag	Metoda reducerii cu $SnCl_2$
Alaun feriamoniacal	98,5	99	99,8	101
Alaun feriamoniacal	98,4	98,7	99,5	101,5
Bauxită	—	—	8,30	8,44
Diatomită	—	—	2,72	2,84

Tabela 4

Proba	Fe, %			Proba	Fe, g	
	Metoda Zimmermann-Reinhardt	Metoda colorimetrică	Metoda reducerii cu Ag		Metoda colorimetrică	Metoda reducerii cu Ag
Diatomită	1,49	1,35	1,36	$BaSO_4$	0,00725	0,0073
Diatomită	0,55	0,52	0,52	$BaSO_4$	0,00053	0,0051
Diatomită brută	2,89	2,65	2,65	Apă de spălare $BaSO_4$	0,0067	0,0068
Diatomită după deferizare	0,50	0,46	0,47	Apă de spălare $BaSO_4$	0,010	0,0096

Tabela 5

Fe luat în lucru, g	Substanță adăugată, 0,5 g	Fier găsit, g	Fe luat în lucru, g	Substanță adăugată, 0,5 g	Fier găsit, g
0,011168	$ZnSO_4$	0,011168	0,011168	$CuSO_4$	0,011168
0,011168	$NiSO_4$	0,011168	0,011168	$Cr_2(SO_4)_3$	0,011168
0,011168	$CdSO_4$	0,011168	0,011158	$K_2Cr_2O_7$	0,011168
0,011168	$BaSO_4$	0,011168	0,011168	$NaHPO_4$	0,011168
0,011168	TiO_2	0,011168	0,011168	$Na_2S_2O_3$	0,011168
0,011168	$Al_2(SO_4)_3$	0,011168	0,011168	$HClO_4$	0,011168
0,011168	SiO_2	0,011168	0,011168	$K_2S_2O_7$	0,011168
0,011168	$MnSO_4$	0,011168	0,011168	$(NH_4)_2MoO_4$	0,011168
0,011168	$Pb(CH_3COO)_2$	0,011168	—	—	—

b) Prin adăugare de soluție-etalon de fier la probele de analizat. După cum se observă din tabela 2, cantitățile de fier adăugate au fost regăsite după analiză.

c) În comparație cu metoda complexometrică, metoda iodometrică, metoda reducerii cu $SnCl_2$ și metoda Zimmermann-Reinhardt (tabela 3).

d) În comparație cu metoda reducerii cu $SnCl_2$ și colorimetrică, pentru concentrații mici de fier (tabela 4).

2. Verificarea selectivității metodei

Pentru a verifica datele teoretice expuse în cap. I s-au adăugat la soluția-etalon de fier alți ioni, după cum se arată în tabela 5.

Din cele arătate rezultă selectivitatea metodei de dozare a fierului prin reducere cu burete de argint în mediu de acid sulfuric, urmată de titrare cu permanganat de potasiu.

III. Avantajele metodei

— Argintul ca reducător în mediu de acid sulfuric are o selectivitate foarte mare.

— Lucrîndu-se cu soluții la fierbere se înlătură posibilitatea formării peroxidului de hidrogen, care ar putea influența rezultatele, mai ales la cantități mici de fier, așa cum se întîmplă în reducătorul de argint prin acțiunea argintului asupra oxigenului din soluțiile acide, după reacția:

$$O_2 + 2Ag + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow H_2O_2 + 2AgCl \qquad [14]$$

Pentru înlăturarea formării peroxidului se recomandă saturarea soluțiilor acide cu hidrogen sau CO_2 [15].

— De asemenea, prin reducere cu burete de argint în soluții la fierbere se poate realiza o temperatură constantă, ceea ce nu este posibil în coloana de argint fără un dispozitiv de termostatare; neîndeplinirea acestei condiții duce la rezultate eronate, în special cînd reducerea are loc numai la temperatură mai ridicată (reducerea fierului în mediu H_2SO_4 se face numai la cald).

Titrările cu $KMnO_4$ în mediu de H_2SO_4 nu necesită întrebuințarea reactivului Zimmermann-Reinhardt și nici mărirea volumului lichidului de titrare la 1 000 ml, condiții necesare la titrările în mediu de HCl pentru împiedicarea oxidării ionului clor și pentru buna apreciere a virajului cu soluții de $KMnO_4$ 0,02 *n*.

— La determinarea fierului prin metoda reducerii cu $SnCl_2$ se întrebuințează mai mulți reactivi ($HgCl_2$, $SnCl_2$,$MnSO_4$) existînd și pericolul de alterare a probei prin depășirea cantității de $SnCl_2$. La metoda reducerii cu argint, o probă dubioasă nu este stricată; repararea se poate face pe aceeași probă, prin reducere cu argint și retitrare.

— Aceeași probă poate servi la determinarea fierului bivalent și a fierului total.

— Pentru determinarea fierului din silicați, diatomite, bauxite, nu este necesară îndepărtarea silicei, deoarece oxidarea cu $KMnO_4$, anterioară reducerii cu argint, se face în prezența

acidului silicic, iar prin acidularea cu H_2SO_4 acesta nu se depune abundent ca să incomodeze la fierbere.

— Prin oxidarea soluției de analizat cu $KMnO_4$ în exces, la fierbere, înainte de reducerea cu argint, se înlătură și acțiunea reducătoare a ionului clor atunci cînd acesta există totuși în soluție. În modul acesta nu mai este necesară întrebuințarea reactivului Zimmermann-Reinhardt și diluarea soluției, iar sfîrșitul titrării se poate aprecia foarte bine chiar cînd se lucrează cu cantități mici de fier.

Metoda este expeditivă, se poate executa în 30 min, în serie; nu necesită mediu de gaz inert; întrebuințează reactivi uzuali și aparatură simplă; este aplicabilă la macro- și microdeterminări.

Bibliografie

1. Sarokomscki, V. S. Metode de analize ale minereurilor de fier și mangan, Editura tehnică, București, 1951.
2. Charlot-Bezier. Analyse quantitative minérale. Ed. Masson, Paris, 1955.
3. Belcher, R. New Methodes in Analytical Chemistry, Ed. Champson and Hall, Ltd. London, 1956.
4. Kolthoff, L. și Belcher, A. Volumetric Analysis. vol. III, 1957.
5. Edgard, G. În: J. Am. Chem. Soc., **38**, 1916, p. 297.
6. Walden, C. H., Hammet, L. P. și Edmonds S. M., În: Ind. and Eng. Chem. Anal. **56**, 1934, p. 350.
7. Burnbaum, N. și Walden, E. În: J. Am. Chem. Soc. **60**, 1938, p. 64.
8. Burnhaum, N., Sylvan, M. și Edmonds, S. M. În: Ind. and Eng. Chem. Anal. **12**, 1940, nr. 2, p. 155.
9. Lingane J. J. și Meites, L. În: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 277.
10. Henry, L. și Gelbach, R. W. În: Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 1944, p. 49.
11. Chorlot, G., Gauguin, R. Les Methodes, Paris, 1951.
12. Pascal, P. Traité de Chimie minérale, 1932.
13. Tatsuo, Yamanaka. În: Chem. Anal. 1958.
14. Fryling, C. T. și Tooley, F. V. În: J. Am. Chem. Soc. **58**, 1936, p. 826.
15. Müller, C. C. și Chalmers, J. În: Analyst, **77**, 1952, p. 2.
16. Dolezal, J., Drahonovsky, J. În: J. Zyka Coll. Czech. Chem. Commun. 1959, **24** (11), p. 3649–3653; Analytical Abstracts. 1960, nr. 8, p. 3121.

Progrese recente în dezvoltarea chimiei rășinilor siliconice

Cu toată dezvoltarea rapidă a chimiei materialelor plastice termostabile (poliuretanii, policarbonații, unele rășini poliesterice), rășinile siliconice și-au menținut poziția lor importantă în industriile consumatoare de materiale plastice de calitate superioară. Chiar mai mult, domeniile de utilizare a rășinilor siliconice au fost extinse în cursul ultimului deceniu, datorită îmbunătățirii metodelor de fabricație și a calității.

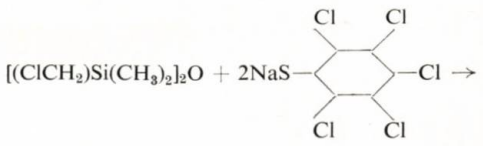
Compușii organici ai siliciului, care conțin grupe funcționale în componenta organică, se numesc silani, respectiv siloxani. Importanța acestor compuși constă în faptul că ei îmbină diversitatea combinațiilor organice ale siliciului cu multifuncționalitatea compușilor organici.

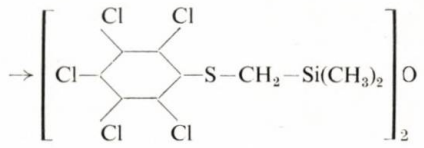
Compușii organici ai siliciului cu radicali organici substituiți cu halogeni sînt produsele intermediare cele mai cunoscute care servesc la sinteza rășinilor siliconice. Dintre compușii alchilici și arilici halogenați, cei mai importanți sînt cei cloruraţi. Aceștia pot fi obținuți fie prin clorurarea directă a silanilor, utilizată mai frecvent, fie prin sinteza, respectiv prin formarea unei legături noi între atomul de siliciu și un compus organic clorurat.

Fotoclorurarea este una dintre metodele cele mai importante de clorurare directă a silanilor. Această reacție se execută într-o coloană de clorurare obișnuită, în care clorurarea are loc în capul coloanei (compusul neclorurat fiind mai ușor); compușii cloruraţi, cu greutate specifică mai mare, se adună în recipientul așezat sub coloană. Drept catalizator se poate folosi azo-izo-butironitrilul. Prin fotoclorurarea tetrametilsilanului se pot obține toate combinațiile clorurate posibile, pînă la cele complet clorurate.

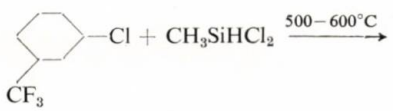
Feniltriclorsilanul, $C_6H_5SiCl_3$, poate fi clorurat în prezența catalizatorilor, ca de exemplu Fe, $FeCl_3$, J_2, $AlCl_3$ și BCl_3. Se poate obține și produsul pentaclorurat $C_6Cl_5SiCl_3$. Fotoclorurarea compușilor aromatici poate avea loc numai la o temperatură de peste 200°C, rezultînd în general compuși monocloruraţi.

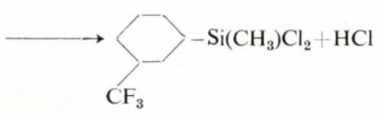
Compușii arilici cloruraţi în nucleu sînt produse intermediare foarte importante pentru obținerea uleiurilor siliconice termostabile cu proprietăți lubrifiante excelente. Prezența atomilor de sulf pe lîngă atomii de clor are o influență favorabilă asupra proprietăților lubrifiante. Un compus de acest tip poate fi obținut din hexametil-diclor-disiloxan și din pentaclorfenil-mercaptan sodat:





Trifluormetil-fenil-silanii sînt compuși extrem de stabili și au constante dielectrice ridicate. Una dintre metodele de obținere este următoarea:





Silanii substituiți cu radicali organici nesaturați cu legături duble sau triple pot fi obținuți fie prin intermediul compușilor metal-organici — mai ales al magneziului și al litiului —, fie prin halogenare, urmată de o dehidrohalogenare a compușilor saturați, fie prin adiția compușilor nesaturați la legături $\equiv Si-H$.

Metoda în care se întrebuinţează compuşi organo-metalici este importantă pentru scopuri preparative, în laborator. Dehidrohalogenarea este o metodă destul de complicată, care comportă două faze şi la care este posibilă — ca reacţie secundară — scindarea legăturii dintre siliciu şi carbon. De aceea, metoda cea mai importantă şi cea mai rentabilă din punct de vedere economic este adiţionarea. Această reacţie are loc la temperatura de 300—400°C, la presiunea de 50—300 at, în prezenţa sărurilor metalice — $AlCl_3$, BCl_3, sărurile complexe ale metalelor din grupa platinei etc., care servesc drept catalizator. Acestea inhibă reacţiile de cracare, de polimerizare şi de telomerizare, care micşorează puternic randamentul de formare a silanilor substituiţi. La folosirea platinei sau a paladiului metalic pe un suport de cărbune activat, reacţia are loc la numai 300—400°C, la presiunea obişnuită. Astfel se poate obţine, cu un randament de aproximativ 30%, vinil-triclor-silan, din acetilenă şi silicocloroform:

$$CH \equiv CH + SiHCl_3 \longrightarrow CH_2 = CH - SiCl_3.$$

În condiţii similare, dar la temperaturi mai ridicate, silicocloroformul reacţionează cu tricloretilena sau cu clorura de vinil, avînd loc numai o substituţie:

$$HSiCl_3 + Cl_2C = CHCl \longrightarrow CH_2 = CH_2 - SiCl_3 + HCl.$$

La folosirea catalizatorilor de tip peroxidic, ca de exemplu a peroxidului de benzoil, reacţia dintre acetilenă şi silicocloroform are loc la presiune joasă, la temperatura de aproximativ 100°C. Pericolul de explozie poate fi înlăturat prin respectarea strictă a anumitor condiţii de reacţie. S-a dovedit însă că şi alţi catalizatori (ca de exemplu azo-izo-butironitrilul sau razele ultraviolete) pot promova în mod foarte eficace reacţia de adiţionare.

Silicocloroformul reacţionează, de asemenea, cu tetrafluor-etilena, în prezenţa razelor ultraviolete. Se formează compuşi polimer-omologi avînd formula generală $H(C_2F_4)_nSiCl_3$; urme de mercur sub formă de vapori pot servi ca sensibilizator de reacţie.

Dintre silanii substituiţi cu azot, cei mai importanţi sînt combinaţiile care conţin grupe aminice şi grupe cian. Derivaţii aminici se întrebuinţează mai ales la impregnarea fibrelor de sticlă folosite la fabricarea laminatelor poliesterice, pentru îmbunătăţirea aderenţei, precum şi la îmbunătăţirea rezistenţei la apă şi la temperaturi ridicate a răşinilor epoxilice.

Grupele cianice introduse în cauciucuri siliconice micşorează tendinţa de umflare a acestora în dizolvanţi organici, care devin astfel rezistenţi la benzină. Concomitent sînt îmbunătăţite proprietăţile mecanice. În general, răşinile siliconice cu un conţinut în grupe cianice sînt mai puţin rigide.

Deoarece sinteza directă dă randamente foarte scăzute, grupele CN se introduc de obicei prin adiţie în compuşii silanici sau siloxanici. Drept catalizatori se pot întrebuinţa şi în acest caz compuşii complecşi ai platinei, de exemplu acidul cloroplatinic hexahidratat, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, platina metalică pe suport de cărbune activat sau peroxizii.

Nitrilul acrilic reacţionează, de exemplu cu metil-diclor-silanul, în modul următor:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CN + CH_3SiHCl_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cl_2Si(CH_3)(CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN).$$

Rezultate bune au fost obţinute prin folosirea drept catalizatori a derivaţilor unor acizi organo-fosforici sau a amidelor alchilate ale acizilor organici etc.

Grupele nitrilice din silanii substituiţi pot fi transformate în amine sau în acizi carboxilici, prin reducere cu alumat de litiu, respectiv prin saponificarea cu hidroxid de sodiu.

Compuşii cu un conţinut în grupe tiocianice se pot obţine printr-o reacţie de substituţie a clor-alchil-silanilor cloruraţi, ca de exemplu:

$$(CH_3)_3Si(CH_2Cl) + NH_4SCN \longrightarrow (CH_3)_3Si(CH_2SCN) + NH_4Cl.$$

În mod similar se pot obţine amine cu ajutorul amoniacului:

$$(CH_3)_3Si(CH_2Cl) + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_3Si(CH_2NH_2) + HCl.$$

Aceşti compuşi se întrebuinţează la sinteza cauciucurilor siliconice.

Dintre compuşii silicon-organici cu grupe polare, foarte importante din punctul de vedere al aderenţei şi al însuşirilor lubrifiante, trebuie menţionate aminele substituite, ca de exemplu compuşii acil-aminici de tip:

$$M-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-Si\equiv \quad \text{sau} \quad -S-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHC(CH_2)_2-Si\equiv$$

în care R înseamnă o grupă alchilenică, arilenică sau alchilarilenică, iar M — o grupă —OH, halogen sau alcoxi. Aceşti compuşi pot fi obţinuţi, prin esterificare, din amine primare cu un conţinut în siliciu.

Silanii cu grupe alcoolice se pot obţine relativ uşor, fie prin esterificarea derivaţilor alchil-halogenici, urmată de o saponificare:

$$(CH_3)_3Si(CH_2Cl) + CH_3COOK \xrightarrow{CH_3COOH\ glacial} \longrightarrow (CH_3)_3SiCH_2O.COCH_3 \xrightarrow[H_2SO_4+CH_3OH]{saponificare} (CH_3)_3Si(CH_2OH),$$

fie din esteri nesaturaţi, de exemplu acetatul de vinil, printr-o reacţie de adiţie:

$$CH_2 = CH - O.COCH_3 + HSi(CH_3)Cl_2 \xrightarrow{H_2PtCl_6} \longrightarrow CH_3Cl_2Si(CH_2.CH_2.O.COCH_3) \xrightarrow{saponificare} \longrightarrow CH_3Cl_2SiCH_2 - CH_2OH.$$

Aceşti alcooli au o importanţă deosebită la fabricarea poliuretanilor siliconici.

Silanii şi siloxanii cu un conţinut în grupe aldehidice sau cetonice nu au în prezent nici o întrebuinţare industrială. În schimb, compuşii carboxilaţi sînt produse intermediare importante. Ei pot fi obţinuţi, de exemplu, prin adiţia acizilor organici nesaturaţi prin sinteza organo-metalică etc. Compuşii ω-clor-alchilici ai siliciului reacţionează cu esterul malonic sodat, conform schemei:

$$(CH_3)_3Si(CH_2)_n - CH_2Cl + Na - \overset{\overset{COOR}{|}}{\underset{\underset{COOR}{|}}{C}} - H \cdot \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3Si - (CH_2)_n - CH_2 - \overset{\overset{COOR}{|}}{\underset{\underset{COOR}{|}}{C}} - H \cdot$$

Acidul bibazic liber se obţine prin saponificarea diesterului format.

Avînd în vedere stabilitatea legăturii $\equiv Si-C\equiv$, se pot obţine prin oxidare directă acizi carboxilici silico-aromatici din fenil-silani, care conţin grupe alchilice. Astfel, se poate obţine, de exemplu, din *o*-trimetil-silil-toluen cu permanganat de potasiu, acidul *o*-trimetil-silil-benzoic. Prezenţa atomilor de siliciu în molecula acizilor carboxilici are un efect de micşorare a aciditătii, iar legătura dintre carbon şi siliciu este slăbită din cauza prezenţei grupelor carboxilice. Derivaţii carboxilici au un efect de îmbunătăţire asupra calităţii lubrifianţilor siliconici.

Răşinile siliconice pot fi combinate cu alte tipuri de materiale plastice. Produsele rezultate posedă proprietăţile avantajoase atît ale siliconilor, cît şi ale materialelor plastice cu care au fost combinate. Răşinile combinate au rezistenţe îmbunătăţite, mai ales la apă, o stabilitate termică mărită şi constante electrice avantajoase, iar materialele plastice combinate ameliorează în special aderenţa, proprietăţile mecanice şi miscibilitatea cu diverşi ingredienţi.

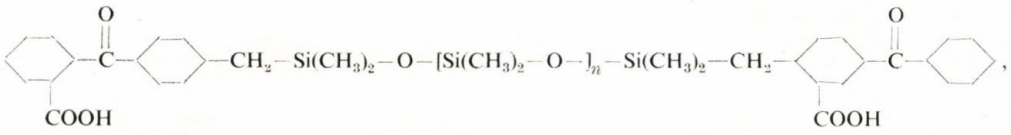
Răşinile combinate pot fi obţinute prin copolimerizare sau prin policondensare. Amestecurile simple de siliconi cu alte tipuri de răşini nu au dat rezultate satisfăcătoare.

Răşini alchidice cu un conţinut în siliconi se pot obţine prin reesterificarea unui alcoxi-silan de tip $\equiv SiOR$ cu o răşină alchidică obţinută dintr-un alcool polivalent, conform reacţiei:

$$\equiv Si - OR + OH - R' \longrightarrow \equiv Si - OR' + ROH,$$

în care R' înseamnă răşina alchidică, iar R — o grupă alchilică.

Rezultate foarte bune se obţin dacă se întrebuinţează acidul izoftalic sau tereftalic în locul anhidridei ftalice, la sinteza răşinilor alchidice, care servesc drept componente în răşini combinate. Cei mai adecvaţi sînt însă acizii dicarboxilici, derivaţi ai siloxanilor, ca de exemplu acidul:

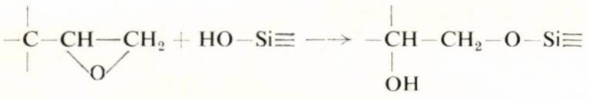


în care $n = 0, 4, 7$ sau 8.

Acest acid se obţine după metoda Friedel-Crafts descrisă anterior.

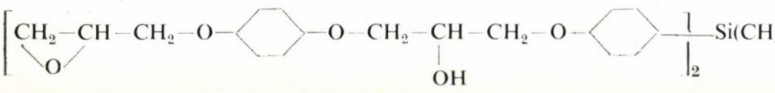
La obţinerea răşinilor combinate poliesterice cu siliconi se pot întrebuinţa silico-alcooli, ca de exemplu γ-hidroxi-propil-siliconi sau silani. Răşinile rezultate sînt termostabile şi au o rezistenţă excelentă la apă.

Răşinile combinate silico-epoxilice se obţin uşor prin reacţia unui monomer sau polimer care conţine o grupă terminală alcoxi sau ≡Si—OH cu o răşină epoxilică:



în prezenţa unui catalizator, ca de exemplu acidul fosforic, acidul sulfuric, clorura sau stearatul de aluminiu. Produsele rezultate au o rezistenţă excepţională la pătrunderea curentului electric (50—100 kV/mm).

Din alcoolii sililici, respectiv din derivaţii silil-fenolici se pot obţine răşini cu rezistenţă foarte bună la apă. Un derivat de acest tip are următoarea formulă chimică:



În afară de alcooli sililici, la obţinerea răşinilor epoxilice combinate se mai întrebuinţează acizi silico-carboxilici şi diamino-alchil-alchilclor-silani (care rezultă prin reacţia acizilor silico-carboxilici cu diamine, ca de exemplu hexametilen-diamina). Aceşti din urmă compuşi se utilizează la reticularea răşinilor epoxilice, care se întăresc prin simplă uscare, la temperatura camerei.

Grupele epoxilice pot fi obţinute şi în radicalul organic legat direct cu atomul de siliciu, de exemplu prin oxidarea unei grupe nesaturate cu ajutorul unui peracid organic (acidul peracetic etc.). Dacă epiclorhidrina reacţionează cu un silico-alcool bivalent în loc de bisfenol, se formează, de asemenea, un compus epoxilic utilizabil.

Răşinile fenol-formaldehidice, ureo-formaldehidice şi melaminice nu sînt în general compatibile cu răşinile siliconice, însă combinaţiile acestor tipuri cu răşinile siliconice dau produse de cea mai bună calitate.

Un produs interesant poate fi obţinut prin reacţia dintre etoxi-silani şi dimetilol-uree.

Proprietăţi mecanice remarcabile au răşinile care se formează prin condensarea unui poliester al acidului tereftalic cu un conţinut de atomi de siliciu cu o răşină fenol-formaldehidică şi cu o răşină epoxilică.

Produse intermediare pentru obţinerea răşinilor combinate pot fi sintetizate din compuşi silico-organici care conţin grupe aminice şi din izocianat, conform reacţiei:

$$H_2N-CH_2(CH_2)_n-Si\equiv + RNCO \longrightarrow \equiv Si(CH_2)_nCH_2-NH-CO-NH-R.$$

Prin înlocuirea parţială a acidului adipic cu un acid silico-carboxilic se pot obţine poliamide de tip nylon, cu un conţinut în siliciu, care au o aderenţă foarte bună la sticlă şi la metale.

O nouă ramură foarte interesantă a chimiei răşinilor siliconice o reprezintă produsele care conţin în catena siloxanică alţi metaloizi sau metale. Dintre aceste produse, cele mai bine cunoscute sînt alumo-polisiloxanii.

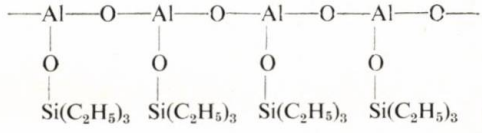
Datorită caracterului acid al silanilor, trimetilol-silanolul reacţionează direct cu aluminiul metalic:

$$3(C_2H_5)_3Si-OH + Al \longrightarrow [(C_2H_5)_3Si-O]_3Al + 1\,1/2\ H_2$$

Compusul rezultat este solubil în dizolvanţi organici, formează pelicule dure, este infuzibil şi poate fi folosit, în amestec cu răşini siliconice, pentru lacuri şi vopsele. În scheletul siloxanic au mai fost introduse, în afară de aluminiu, alte metale, ca de exemplu titanul, staniul, vanadiul, cobaltul şi nichelul. Se pot obţine compuşi care, prin hidroliză, nu formează scheletul siloxanic, deoarece atomul de siliciu în aceşti compuşi nu este substituit de nici o grupă funcţională capabilă de policondensare. În acest caz se formează compuşi metaloxanici, de exemplu aluminoxanici.

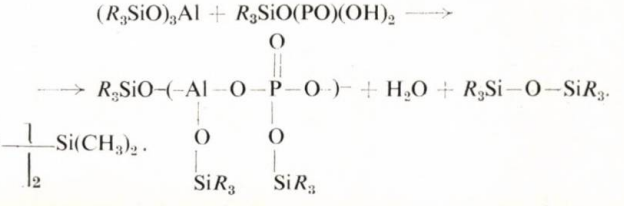
$$[(C_2H_5)_3SiO]_3Al + H_2O \longrightarrow [(C_2H_5)_3SiO)]_2-Al-O-Al-[OSi(C_2H_5)_3]_2.$$

La hidroliza progresivă se formează compuşi de tipul:



care la hidroliza completă se scindează în siloxan şi în hidroxid de aluminiu.

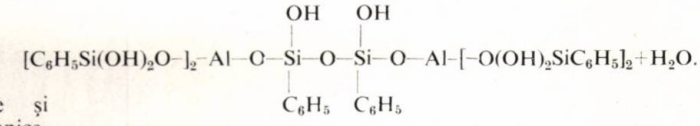
Scheletul alumosan poate fi modificat şi prin introducerea derivaţilor acidului fosforic:



Din punct de vedere preparativ, metoda cea mai importantă pentru obţinerea alumo-polisiloxanilor este următoarea:

$$3C_6H_5-Si(OH)_2(ONa) + AlCl_3 \longrightarrow [C_6H_5-Si(OH)_2O]_3Al + 3NaCl.$$

Acest compus conţine grupe ≡ Si—OH şi astfel poate fi policondensat. Prima fază a policondensării este următoarea:



Polisiloxanii metalici pot fi obţinuţi, de asemenea, prin reacţia alchil-polisiloxanilor cu o halogenură, ca de exemplu clorura de aluminiu. Din octametilciclotetrasiloxan se obţine următorul compus:

$$[(CH_3)_2SiO]_4 + AlCl_3 \rightarrow ClSi(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]-O-AlCl_2.$$

După o altă metodă, compuşii polisiloxanici-metalici rezultă prin reacţia dintre esterii alchilici ai siliciului şi o halogenură metalică:

$$C_2H_5-O-SiR_3 + AlCl_3 \longrightarrow Cl_2Al-O-SiR_2 + C_2H_5Cl.$$

Ritmul dezvoltării industriei produselor siliconice este caracterizat prin faptul că, în cursul ultimului deceniu, producţia mondială s-a dublat la fiecare trei ani. Sortimentul iniţial de 8—10 produse a fost completat la aproximativ 100 produse diferite, care sînt actualmente în circulaţie.

Rubrica tînărului inginer

Îmbunătăţirea produselor şi a tehnologiei în domeniul răşinilor ureo-formaldehidice

Fr. Nan

În ultimii ani, în ţara noastră, industria aminoplastelor a cunoscut o dezvoltare însemnată, determinată de caracteristicile fizico-mecanice — densitate mică, rezistenţă mecanică suficient de bună, posibilitate de colorare în orice nuanţă etc. — lărgindu-se astfel în mare măsură domeniile lor de utilizare.

Totuşi, uneori obiectele fabricate din prafuri carbamidice presate pe bază de uree mai prezintă şi unele aspecte necorespunzătoare, ca: fragilitate destul de mare, stabilitate termică scăzută, rezistenţă slabă la apă etc.

La fabricarea prafurilor carbamidice pe bază de uree, procesul tehnologic comportă următoarele faze: condensarea ureei cu formaldehidă, pentru obţinerea soluţiei de răşină; amestecarea răşinii cu umplutură; uscarea şi polimerizarea pastei; măcinarea; cernerea şi ambalarea.

Pentru îmbunătăţirea caracteristicilor fizico-chimice şi mecanice au fost efectuate lucrări de cercetare care aveau şi scopul îmbunătăţirii tehnologiei de fabricaţie.

Prepararea condensatului dintre uree şi aldehida formică depinde în mare măsură de valoarea *p*H-ului. Este cunoscut faptul că reacţia se poate desfăşura în mediu acid, neutru sau slab alcalin. Pentru obţinerea unor pulberi de presare de calitate superioară, este importantă menţinerea *p*H-ului în limite bine definite în cursul reacţiei, asigurîndu-se astfel condiţiile cerute la prelucrare — fluiditate şi capacitate de polimerizare. Din acest motiv, condensarea trebuie începută în mediu slab alcalin (*p*H = 7,5—7,8) şi terminată în mediu slab acid (*p*H = 6,8—7,0).

La procesul de fabricare a condensatului din uree şi aldehidă formică s-a observat că, pentru răşinile la care condensarea s-a terminat în mediu neutru sau slab acid, există pericolul de gelifiere, iar pulberea obţinută din aceste răşini nu are fluiditatea necesară prelucrării prin presare. Pentru explicarea acestei comportări au fost efectuate condensări în laborator şi pe scară industrială, studiindu-se următorii parametri: *p*H-ul în cursul procesului de condensare; cantitatea de catalizator (acid oxalic) şi temperatura de condensare.

Partea experimentală

a) *Realizarea mediului de reacţie*

Condensările s-au efectuat cu formol de 29 şi 37%, care are un *p*H cuprins între 3 şi 5. Aciditatea se datoreşte existenţei acidului formic în soluţia de formol, care provine în urma unei reacţii Cannizzaro:

$$2\,HCHO + HOH \longrightarrow CH_3-OH + HCOOH.$$

Avansarea reacţiei de policondensare duce la modificarea grupelor aminice în grupe metilolice, respectiv metilenice, ceea ce are ca urmare, de asemenea, micşorarea *p*H-ului. S-a încercat neutralizarea formolului cu soluţie de amoniac sau cu hidroxid de sodiu, dar nu s-a ajuns la avantaje care să justifice operaţia de neutralizare.

Realizarea mediului alcalin s-a făcut prin introducerea de hexametilentetramină în formol pînă la un *p*H = 7,3—7,6. După introducerea ureei, *p*H-ul a crescut pînă la 7,8—8. În aceste condiţii, în procesul de condensare se formează derivaţii metilolici ai ureei:

$$H_2N-CO-NH_2 + CHO_2 \xrightarrow{\text{mediu alcalin}} \rightarrow H_2N-CO-NH-CH_2-OH.$$

Pentru obţinerea unor răşini utilizabile, care să fie condensate în continuare prin reducerea *p*H-ului la 6,8—7, a fost necesară reducerea temperaturii de reacţie la 30—35°C faţă de 40±2°C, care este temperatura curentă în fabricaţia răşinii ureo-formaldehidice pentru obţinerea pulberilor de presare. În aceste condiţii s-a constatat că necesarul de acid oxalic pentru reducerea *p*H-ului era mult mărit faţă de adaosul obişnuit în fabricaţie (0,8 faţă de 0,2% acid oxalic raportat la uree).

Aşadar, pentru realizarea unei variaţii optime de *p*H de la alcalin la slab acid a fost necesară reducerea temperaturii de condensare. Această reducere este explicată prin faptul că, lucrînd la temperatura de 40±2°C, gradul de condensare este avansat şi reducerea *p*H-ului la 6,8—7 provoacă gelifierea răşinii, pe cînd la condensările efectuate la 30—35°C răşina rămîne în stare solubilă în mediu slab acid (gradul de condensare este mult mai redus).

b) *Cantitatea de acid oxalic necesar în procesul de condensare*

După terminarea condensării în fază alcalină, este necesară reducerea *p*H-ului la valoarea 6,8—7. Pentru aceasta se adaugă o soluţie de 10—12% acid oxalic în apă. În literatura de specialitate sovietică, cantitatea de acid oxalic (anhidru) se calculează după relaţia:

$$\frac{pH}{10} \pm 0{,}05 = \text{părţi acid oxalic faţă de 100 părţi uree,} \qquad (1)$$

în care *p*H-ul este al extractului apos al celulozei utilizat ca umplutură.

La dozarea acidului oxalic se mai ţine seamă de cantitatea de cenuşă rezultată la calcinarea celulozei, precum şi de conţinutul în fier din formol, relaţia rămînînd însă, în general, valabilă.

În condițiile noastre de lucru, dacă se introduce o cantitate de acid oxalic calculată după relația (1), rășina precipită sau în cel mai bun caz se obține din ea un material fără fluiditate determinată de trecerea prematură a rășinii în faza *B*, respectiv *C* în cursul operației de uscare, în care temperatura este cuprinsă între 90 și 120°C.

Efectuînd condensări și uscări la diferite temperaturi, s-a ajuns la concluzia (tabela 1) că pentru utilizarea relației (1) este necesară o temperatură de maximum 35°C la condensare și de maximum 80°C la uscare, obținîndu-se în acest fel un material cu capacitate bună de curgere și de întărire.

c) *Influența temperaturii asupra gradului de desăvîrșire a reacției*

Obținerea materialelor plastice din rășină carbamidică și, de altfel, din toate materialele plastice termoelastice, comportă trei regimuri de temperatură: regimul termic la obținerea rășinii; regimul termic la uscare, polimerizare; regimul termic la presare (trecerea în faza *C*).

Din lucrările efectuate a rezultat că, pentru prafurile din rășini ureo-formaldehidice, temperaturile maxime admise sînt de 30—35°C la obținerea rășinii; de maximum 80°C la uscare-polimerizare și de 135—140°C la presare.

Lucrînd în aceste condiții de temperatură, cantitatea de acid oxalic necesară se poate determina conform relației (1), iar în cursul procesului de uscare, conținutul de umiditate poate fi redus pînă la 1—2%, fără pericolul reducerii fluidității sub valorile admise. Lucrînd cu temperaturi mai mari, ca de exemplu de 40±2°C la condensare și de 90—120°C la uscare, reducerea umidității atrage după sine și micșorarea accentuată a fluidității.

Tabela 1

Nr. probei	Conținut în acid oxalic, părți față de uree	Temperatura maximă la condensare, °C	Conținut în CH_2O liberă la sfîrșitul condensării	Temperatura maximă la uscare, °C	Fluiditatea (curgerea)	Capacitatea de întărire
1	0,40	35	11,5	75	bună	redusă
2	0,40	45	Rășina s-a gelifiat în masă			
3	0,60	35	8,0	115	foarte rea	foarte bună
4	0,60	35	8,0	85	redusă	foarte bună
5	0,80	35	7,6	115	foarte rea	foarte bună
6	0,80	35	7,6	80	bună	foarte bună

În figura 1 se arată curbele fluidității în raport cu umiditatea pentru cele două regimuri diferite de temperatură. Curba *A* reprezintă variația fluidității în cazul condensării la 40±2°C și al uscării la 90—120°C (cazul *A*), iar curba *B* reprezintă aceeași variație la temperatura de condensare de 35°C și uscarea la 80°C (cazul *B*).

Umiditatea care asigură fluiditate optimă este de 3—7% în cazul *A* și de 1—5% în cazul *B*. O reducere a umidității sub 3% în cazul *A* atrage după sine — de cele mai multe ori — reducerea fluidității la valori care determină inutilizabilitatea materialului în condițiile de prelucrare. Din acest motiv, lucrînd după varianta *A*, procesul de uscare se oprește la 4—5% umiditate remanentă. Spre deosebire de aceasta, în cazul *B* se poate usca materialul pînă la sub 1% umiditate, fără a se afecta prea mult fluiditatea sa. Posibilitatea de a reduce umiditatea la valori atît de mici determină micșorarea duratei de măcinare în morile cu bile. Datorită conținutului mult ridicat de acid oxalic, și capacitatea de întărire este mai bună iar regimul de lucru este acela al temperaturilor joase.

d) *Variația de aldehidă formică liberă în rășină*

După procesul de condensare este necesar să rămînă o cantitate de formaldehidă nelegată (liberă), din două motive:

— condensarea totală a formaldehidei nu se poate realiza fără o creștere prea avansată a gradului de policondensare a produșilor formați;

— în procesul de malaxare și uscare, se face legarea aldehidei nereacționate.

Urmărind variația de formaldehidă liberă la un număr de peste 30 de probe, s-a determinat conținutul optim de aldehidă nereacționată; el este cuprins între 4 și 8%. (Determinarea conținutului în aldehidă formică s-a făcut cu metoda care utilizează sulfit de sodiu.) Din rășinile care prezentau un conținut de 1—2% aldehidă formică liberă s-au obținut materiale cu fluiditate mică.

e) *Condensări complexe: uree, melamină, formaldehidă*

Materialele plastice carbamidice din rășină ureo-formaldehidică se caracterizează printr-o rezistență relativ slabă la apă.

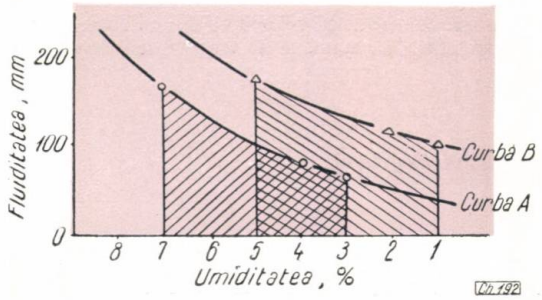


Fig. 1. Variația fluidității în funcție de conținutul în umiditate.

Cunoscînd că rășinile melamino-formaldehidice au o rezistență mult mărită la apă, s-au executat condensări în laborator și apoi pe scară industrială, obținîndu-se rășină ureo-melamino-formaldehidică, din care apoi s-au preparat pulberi de presare. În acest scop, s-au efectuat condensări în raportul de 1:1:3,5 uree, melamină, aldehidă formică. Procesul a decurs în două faze: în prima parte, melamina a reacționat cu aldehida formică la temperatura de 75—85°C, iar în partea a doua s-a introdus ureea, temperatura scăzînd la 35—40°C.

Materialele plastice obținute au prezentat proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite, avînd în special o rezistență mai ridicată la apă, după cum se arată în tabela 2.

Tabela 2

	U.F.	U.M.F.
Absorbție de apă la 20°C, 24 ore, %	2	0,9
Absorbție de apă la fierbere, 30 min, %	5	1,0

U.F. = epruvete din materiale pe bază de rășină ureo-formaldehidică.
U.M.F. = epruvete din materiale pe bază de rășină ureo-melamino-formaldehidică.

f) *Reducerea timpului de presare prin adaos de accelerator*

Prelucrarea pulberilor din rășină ureo-formaldehidică se face prin presare. Un milimetru grosime de obiect necesită — la temperatura optimă — un timp de ședere în forma încălzită, de 1—2 min. S-a încercat reducerea acestui timp prin adăugarea de acid benzoic în pulberea de presare, cu rezultate pozitive. Un adaos de 1,5% acid benzoic are ca efect reducerea cu circa 50% a timpului de ședere în formă.

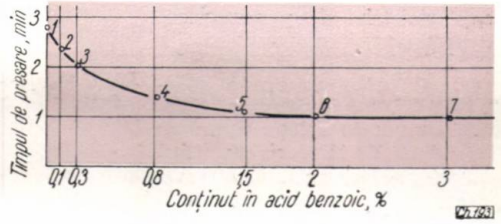


Fig. 2. Reducerea timpului de presare (a unor discuri cu $d = 50$ mm și $i = 2$ mm) în funcție de conținutul de acid benzoic: *1* — probă fără acid benzoic.

Utilizarea acidului benzoic trebuie să se facă însă cu multă atenție, deoarece un conținut prea ridicat poate duce la apariția unor fisuri pe obiectele presate. În plus, utilizarea unui acid benzoic tehnic poate duce la impurificarea pulberii, în special în cazul culorilor deschise.

Concluzii

1. Obţinerea pulberilor de presare din răşină ureo-formaldehidică cu umplutură de celuloză necesită în faza de condensare menţinerea temperaturii la maximum 35°C, iar la uscare, de maximum 80°C. Prin aceasta se realizează conducerea mai sigură a procesului, posibilitatea de a reduce durata măcinării şi obţinerea unui material de calitate mai bună.

2. Respectarea variaţiei de *p*H de la slab alcalin la slab acid poate fi asigurată folosind cantităţi mărite de acid oxalic (accelerator), care are o influenţă pozitivă asupra procesului de presare.

3. La calculul cantităţii de acid oxalic, pe lîngă alţi factori, este necesar să se ţină seamă şi de temperatura de condensare.

4. Conţinutul în formaldehidă după terminarea condesării trebuie să fie de 4—8%.

5. Prin înlocuirea parţială a ureei cu melamină în procesul de condensare, se pot obţine materiale cu rezistenţă mai ridicată la apă decît cele obţinute numai din uree.

6. Un adaos de 1,5% acid benzoic în pulberea de presare reduce, cu circa 50%, timpul de şedere în forma de presare.

Bibliografie

1. Derkouskaia, B. În: Plasticeskie massî, nr. 3, martie 1960, p. 13—16.
2. Tadeusz, I. În: Przemysl chemiczny, **37**, 1958, p. 358—360.
3. Glauert, R. H. În: The industrial Chemist, nr. 8, aug. 1957, p. 392—398
4. Ehlers, F. În: Kunststoff-Rundschau nr. 6, iulie 1956, p. 193—196
5. Runge, P. În: Plaste und Kautschuk nr. 6, iulie 1959, nr. 12, p. 580.

SCURTE COMUNICARI

R. Socolovschi : **O metodă de dozare volumetrică indirectă a fosfaţilor**

Principiul acestei metode a fost sugerat atît de precizia foarte mare cu care se poate titra bismutul cu complexon, în prezenţa violetului de pirocatechină, cît şi de proprietatea $BiPO_4$ de a fi insolubil de la *p*H = 0,5 în sus. Produsul de solubilitate al $BiPO_4$ este $1{,}3 \cdot 10^{-23}$, iar solubilitatea în apă $3{,}6 \cdot 10^{-12}$ g moli/l. Precipitînd $BiPO_4$ la *p*H < 1, se evită posibilitatea formării fosfaţilor insolubili ai altor elemente, ceea ce face inutilă folosirea agenţilor de mascare.

Metoda constă în următoarele operaţii: fosfaţii sînt precipitaţi la *p*H = 0,7—1 cu soluţie titrată de azotat de bismut. După filtrarea şi spălarea precipitatului, excesul de bismut se determină complexometric în prezenţa violetului de pirocatechină.

Dintre metodele volumetrice folosite la dozarea fosfaţilor amintim pe aceea a lui Lorenzi şi Aldrovandi (Farmaco, **7**, 309, 1952) care determină complexometric excesul de soluţie titrată de magneziu, rămasă de la precipitarea fosfatului amoniaco-magnezian. O altă variantă propusă de Flaschka (Scientia Farm. **21**, 126, 1953) constă în izolarea fosfatului amoniaco-magnezian, spălare şi dizolvare în acid clorhidric, urmată de dozarea magneziului cu complexon. O serie de lucrări bazate pe acelaşi principiu menţionează diferite posibilităţi de mascare a cationilor însoţitori, în care scop se folosesc complexonul, tironul, acidul citric, acidul lactic etc.

În afară de precipitarea fosfaţilor în mediu amoniacal, o atenţie deosebită s-a acordat precipitării în mediu acid. Astfel, M. Vancea şi M. Voluşniuc determină fosfaţii prin titrarea directă cu azotat de bismut sau cu acetat de plumb în prezenţa ditizonei ca indicator (Studii şi cercetări chimie, Cluj, **8**, 85—89, 1957). Das S. şi Athavale V .T. (Anal. chim. acta, **12**, 6, 1955) titrează ionii PO_4^{3-} cu soluţie titrată de clorură de bismutil în prezenţa dialilditiocarboamidohidrazidei, ca indicator. O încercare de titrare directă a ionilor fosfat cu azotat de bismut, în prezenţa violetului de pirocatechină, nu a dat rezultate satisfăcătoare, din cauza adsorbţiei indicatorului pe precipitatul de $BiPO_4$.

Partea experimentală

Reactivi folosiţi. Soluţie de azotat de bismut conţinînd 2% HNO_3 liber. Titrul stabilit prin titrare cu complexon III: 3,038 mg Bi/ml.

Soluţie de complexon III 0,05 *M* (titrul faţă de Bi_2O_3 pur).

Soluţie-etalon pentru fosfaţi conţinînd 1,61 mg P_2O_5/ml (determinat ca $Mg_2P_2O_7$).

Soluţie apoasă 0,1% de violet de pirocatechină.

Amoniac 1 : 3.

Acid azotic *d* = 1,4 şi concentraţie 2%.

Modul de lucru

Într-un pahar de laborator se introduce o parte alicotă din soluţia de fosfaţi. Se potriveşte *p*H-ul la 0,7—1 cu HNO_3 2% (hîrtie indicatoare) şi se aduce la fierbere. Dintr-o biuretă se picură peste soluţia fierbinte, sub agitare, un volum fix de soluţie de azotat de bismut. După scurt timp, fosfatul de bismut se depune sub forma unei pulberi albe. Se filtrează prin filtru cu bandă albastră şi se spală de trei ori cu HNO_3 2%.

În filtrat se adaugă trei picături soluţie de indicator, apoi amoniac, pînă la trecerea culorii din violet în albastru (*p*H = = 2—3). Se titrează cu complexon III, adăugat din microbiuretă, pînă la trecerea culorii în galben-deschis. Virajul este foarte net. Cu puţin înainte de punctul de echivalenţă, apare culoarea intermediară violetă. În paralel, se execută titrarea aceleiaşi cantităţi de bismut, notîndu-se cu n_1 numărul de ml de complexon III.

Dacă n_2 este numărul de ml de complexon III folosiţi la titrarea excesului de bismut, proba va conţine:

$$(n_1 - n_2)\ 3{,}549 \text{ mg } P_2O_5.$$

Observaţii. Titrarea bismutului este deranjată de antimoniu, zirconiu, toriu, fier trivalent şi mercur. Dintre aceştia, fierul trivalent se reduce cu ajutorul acidului ascorbic, iar mercurul — prin fierbere cu acid formic. Anionii care împiedică determinarea sînt clorurile (BiOCl), precum şi anionii complexanţi (tartraţi, citraţi, fluoruri, oxalaţi etc.).

În tabela 1 redăm unele rezultate.

Tabela 1

P_2O_5 luat, mg	EDTA 0,05 *M*, ml	$Bi(NO_3)_3$, ml	P_2O_5 găsit, mg	Eroare relativă, %
—	14,54	50	—	—
40,25	3,24	50	40,11	0,35
40,25	3,26	50	40,04	0,50
8,05	4,98	25	8,12	0,87
16,10	9,94	50	16,32	1,40
32,20	5,55	50	31,91	0,90

În practica uzinală, metoda de mai sus a dat rezultate satisfăcătoare în controlul băilor de degresare, fosfatare, decapare acidă, precum şi la dozarea fosforului din aliaje neferoase (cupru fosforos).

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Eliminarea bioxidului de sulf din gazele de combustie calde, rezultate la arderea combustibililor în centrale termice de mare capacitate constituie o problemă acută pentru care nu s-a găsit încă o soluție optimă. Cercetările din ultimul timp s-au axat pe absorbția și adsorbția gazelor de ardere conținînd sub 0,5% bioxid de sulf. Cei mai activi agenți de adsorbție s-au dovedit a fi oxizii de mangan, de cobalt și de cupru, precum și alumina tratată cu alcalii. Pentru adsorbția a 23—33 g bioxid de sulf la temperatura de 130°C s-au folosit 100 g adsorbant, eficacitatea purificării depășind 90%. La temperaturi mai ridicate se elimină pe această cale cantități mai mari de anhidridă sulfuroasă. Astfel, lucrîndu-se la 330°C, adsorbția a variat de la 19 la 61 g. Față de adsorbanții menționați mai sus, cărbunele activ are o capacitate mai mică de adsorbție (7—8 g SO_2/100 g cărbune la 130°C).

Prin folosirea drept catalizator a bioxidului de vanadiu cu adaos de carbonat de potasiu, anhidrida sulfuroasă se transformă cu randamente bune în anhidridă sulfurică.

★

În R. S. Cehoslovacă s-a elaborat un procedeu continuu pentru prepararea pirosulfitului de sodiu folosit la conservarea furajelor însilozate, folosind bioxidul de sulf conținut în gazele reziduale. În acest procedeu, bioxidul de sulf este absorbit într-o soluție de carbonat de sodiu conținînd mici cantități de pirosulfit de sodiu. Soluției, care se află în circuit continuu, i se adaugă carbonat de sodiu pe măsura consumării acestuia, astfel încît raportul S_2O_5/Na_2O să fie de 0,85/1. Pirosulfitul cristalizat este separat continuu din soluție cu ajutorul unui hidrociclon.

★

Recent au fost comunicate sintezele industriale ale adrenalinei, noradrenalinei și izoprenalinei. Pentru obținerea acestor produse se folosește ca materie primă catehina, procesul tehnologic comportînd următoarele patru faze:

Obținerea cloracetcatehinei din catehină și acid monocloracetic în prezența oxiclorurii de fosfor. Această reacție are loc într-un vas emailat, de aproximativ 400 l, prevăzut cu manta de încălzire, agitator, vase de măsură pentru materiile prime, un condensator și un turn de absorbție pentru acidul clorhidric care rezultă din reacție. Ca mediu de reacție este folosită tetraclorura de carbon. Pentru buna desfășurare a reacției, întreaga instalație trebuie să fie prefect uscată înainte de pornirea unei șarje.

După introducerea în vasul de reacție a catehinei, a acidului monocloracetic și a tetraclorurii de carbon se pornește agitarea și încălzirea cu abur prin manta. Apoi se adaugă oxiclorura de fosfor în fir subțire. Reacția decurge cu o degajare importantă de acid clorhidric. Temperatura masei de reacție se menține constantă prin reglarea încălzirii și a debitului de oxiclorură de fosfor. După terminarea reacției, care durează cîteva ore, se ridică temperatura masei de reacție pentru a distila tetraclorura de carbon. Apoi se adaugă masei de reacție apă și se trece întregul amestec în vase de cristalizare de unde cloracetcatehina brută este separată și recristalizată. Randamentul reacției este de 70%.

A doua fază în prepararea adrenalinei și derivaților ei constă din aminarea cloracetcatehinei cu metilamină, amoniac sau izopropilamină pentru obținerea adrenalonei, noradrenalonei, respectiv a izoprenalonei. Reacția decurge într-un vas de aceeași capacitate ca și cel de preparare a cloracetcatehinei, în care, în afară de aceasta se introduce amina corespunzătoare sau amoniacul, după caz, și un alcool folosit ca solvent. Trebuie subliniat faptul că întrucît cloracetcatehina provoacă dermatite, pe de o parte alegerea operatorilor se face numai în urma unor teste de sensibilitate a pielii, iar pe de altă parte, tot personalul care manipulează această substanță trebuie supus unui control medical periodic. Ca măsură de protecție se folosesc mînuși, măști și costume de protecție. După introducerea reactanților și a acidului clorhidric necesari trecerii aminei în clorhidrat, reacția este condusă într-o limită largă de temperatură, după care se distilă excesul de amină folosit și alcoolul utilizat ca solvent. În timpul distilării trebuie evitată supraîncălzirea masei care poate duce la oxidarea produsului. După distilare, masa de reacție se răcește la temperatura camerei, se adaugă o mică cantitate de acid clorhidric și apoi se transvazează într-un vas de cristalizare în care se introduce, de asemenea, înaintea acesteia o soluție de acid clorhidric. De aici se separă prin centrifugare sub formă de clorhidrați bruți adrenalona, noradrenalona sau izoprenalona, după caz.

Întrucît prezența impurităților în produsele brute duce la otrăvirea rapidă a catalizatorului de hidrogenare folosit în ultima fază pentru trecerea grupării cetonice în grupare alcoolică, produsele brute obținute după aminare sînt supuse unor operații de purificare. În acest scop, soluția de clorhidrat brută dizolvată în apă este purificată cu cărbune activ și se separă apoi prin centrifugare. Filtratului astfel purificat i se adaugă amoniac pentru a precipita baza.

După separare, baza este trecută — în cazul adrenalonei — în oxalat cu ajutorul acidului oxalic, iar oxalatul recristalizat este folosit la hidrogenare. În cazul izoprenalonei se obișnuiește mai frecvent hidrogenarea clorhidratului. Drept catalizator de hidrogenare se folosește paladiu pe suport de cărbune activ. Agitarea are un rol important în decurgerea hidrogenării cu randamente bune.

După hidrogenare, care decurge în condiții obișnuite, catalizatorul este separat prin filtrare pentru regenerare. Filtratul conținînd *d, l*-adrenalină sau *d, l*-noradrenalină sau *d, l*-izoprenalină este tratat cu amoniac pînă la *p*H 9—10 pentru precipitarea bazelor. Solubilizarea adrenalinei și a noradrenalinei se face sub formă de tartrat în soluție metanolică. După o lungă perioadă de cristalizare bitartratul de adrenalină este separat prin centrifugare iar apele mume sînt reluate și reprecipitate cu amoniac, iar baza obținută este racemizată pentru reciclare. Primul tartrat obținut este apoi precipitat parțial prin adăugarea unei cantități calculate de amoniac, iar baza precipitată este din nou recristalizată cu bitartrat. Controlul activității optice a soluțiilor de adrenalină și noradrenalină se face în mod continuu în laborator. Cînd puterea rotatorie determinată atinge valoarea stabilită, baza este recristalizată în final cu bitartrat sau precipitată ca bază *L*.

Operația de hidrogenare are loc într-un vas de 100 l montat pe un dispozitiv de agitare acționat de un excentric. Vasul de hidrogenare are trei guri: una pentru introducerea unui curent de abur, a doua pentru admisia hidrogenului și a treia pentru evacuarea sau admisia de azot. Agitarea și încălzirea vasului se mențin pînă cînd cantitatea teoretic necesară de hidrogen a fost absorbită, din gazometru. În comparație cu adrenalina, noradrenalina manifestă o rezistență mai bună la oxidare. Amîndouă sînt stabile la *p*H 3,5 dar în soluții neutre sau alcaline se oxidează repede cu formare de compuși indolici. Oxidarea devine apreciabilă la un *p*H>4 în cazul adrenalinei și >6 în cazul noradrenalinei. Din acest motiv, pentru prevenirea oxidării, la prepararea lor pe scară industrială se folosesc ca agenți de reducere acidul ascorbic sau metabisulfitul de sodiu.

Un proces continuu pentru fabricarea acidului fosforos a fost elaborat recent. El constă din hidroliza triclorurii de fosfor cu ajutorul apei. Datorită exotermicităţii puternice a reacţiei de hidroliză, provocată de căldura mare de dizolvare a acidului clorhidric în apă, această reacţie de preparare a acidului fosforos nu decurge cu ajutorul apei, ci, folosind o soluţie saturată de acid clorhidric ca agent de hidroliză.

Procesul de fabricaţie are loc într-o coloană de sticlă cu 29 talere în care, pe la partea superioară se introduce apă, iar pe la mijloc triclorura de fosfor. Acidul clorhidric care se degajă în partea inferioară a coloanei datorită hidrolizei saturează jetul de apă care se introduce pe la partea superioară, astfel încît hidroliza are loc cu o soluţie saturată de acid clorhidric. Pe la partea superioară a coloanei se degajă excesul de acid clorhidric neabsorbit în coloană, care este colectat şi trimis la un absorber.

Amestecul de acid fosforos brut — acid clorhidric care se colectează pe la partea inferioară a coloanei este trimis la un evaporator triplu, confecţionat, de asemenea, din sticlă. În prima treaptă de evaporare, soluţia este concentrată pînă la 67% acid fosforos, cu ajutorul aburului indirect. În a doua treaptă, încălzită electric, se elimină azeotropul acid clorhidric-apă. În cea de-a treia treaptă, care funcţionează sub vid, se elimină ultimele urme de apă şi de acid clorhidric, obţinîndu-se acid fosforos pur (99%). Întreaga instalaţie funcţionează continuu.

★

Oxidarea etilenei la acetaldehidă şi acid acetic cu formare intermediară de alcool etilic se realizează după un nou procedeu, în două trepte. În prima treaptă, care este o reacţie de hidratare, alcoolul etilic se realizează la presiunea atmosferică cu ajutorul unui catalizator pe bază de acid fosforic. A doua treaptă, a oxidării alcoolului, se realizează în prezenţa unui catalizator pe bază de metavanadat de argint. Noul procedeu prezintă avantajul că permite dirijarea procesului de oxidare final la acetaldehidă sau la acid acetic, după necesităţi.

★

Deşi mijloacele actuale ale tehnicii nu constituie indicaţii că furnalul înalt ar fi înlocuit de alte procedee de obţinere a fierului sub diferitele lui forme — oţel sau fontă —, noi procedee pentru obţinerea acestuia au căpătat interes din punct de vedere industrial în ultimii ani. Majoritatea noilor procedee de obţinere a fierului se bazează pe reducerea acestuia cu hidrogen provenit din gaze naturale sau din gaze de cocserie, sau însfîrşit cu ajutorul hidrogenului provenit din procese petrochimice.

Dintre procedeele elaborate menţionăm următoarele mai principale:

a) Un procedeu de reducere a oxizilor de fier cu ajutorul unui curent de hidrogen folosit la început, pentru obţinerea de fier redus, utilizat drept catalizator în industria petrolieră. În acest procedeu, minereul de fier este încălzit în prealabil la 400°C, cu ajutorul unor cuptoare rotative, de unde este transportat într-un buncăr care alimentează cuptorul în care are loc reducerea. Hidrogenul preîncălzit la aproximativ 550°C este introdus pe la partea inferioară a cuptorului de reducere, într-un astfel de debit încît să fluidizeze masa de minereu din cuptor. Temperatura la care are loc reducerea este de circa 500°C, iar presiunea gazelor reducătoare este de circa 17 at. Această presiune este necesară pentru a coborî la maximum temperatura de reducere. Un avantaj principal al acestui procedeu constă în faptul că minereurile de fier care se prezintă sub formă de pulberi fine nu trebuie aglomerate înainte de reducere. Întrucît o sursă de hidrogen foarte economică o constituie gazul metan, procedeul prezintă interes mai ales pentru ţările care dispun de asemenea zăcăminte şi duc lipsă de cărbune cocsificabil (cazul Algeriei). Pe baza acestui procedeu a intrat în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de producţie de 18 000 t/an, folosind ca materie primă un concentrat de magnetită şi ca agent de reducere un amestec de gaze provenite din oxidarea parţială a gazului metan, cu următoarea compoziţie: H_2 — 55,4%; CH_4 — 28,4%; N_2 — 4,3%; CO_2 — 1,4%; alte hidrocarburi 3,3%; o caracteristică a acestui procedeu este faptul că hidrogenul folosit la reducere trebuie să fie pe cît posibil lipsit de oxid de carbon, întrucît acesta, sub acţiunea catalitică a fierului redus, reacţionează cu hidrogenul generînd metanul. De aceea, dacă drept materie primă pentru reducere se foloseşte metanul ca sursă de hidrogen, după oxidarea parţială a acestuia, gazele sînt spălate cu o soluţie de monoetanolamină pentru eliminarea bioxidului de carbon şi apoi cu o soluţie cuproamoniacală pentru eliminarea oxidului de carbon.

Cuptorul de reducere pentru instalaţia industrială susamintită are circa 30 m înălţime şi 1,60 m diametru. Reducerea are loc în trei zone succesive, în proces semicontinuu, iar durata completă a unei şarje este de cîte patru ore şi jumătate în fiecare zonă. Randamentul reacţiei de reducere este de 47% în prima zonă, de 87% în a doua şi de peste 98% în cea de a treia zonă.

Fierul redus astfel obţinut este piroforic şi trebuie păstrat sub atmosferă de azot. Prin încălzirea acestuia la 850°C el devine nepiroforic.

b) Un alt procedeu de reducere în care se foloseşte, de asemenea, patul fluidizat constă din două faze: prima în care Fe_2O_3 sau Fe_3O_4 este redus la FeO, la temperatura de circa 850°C şi a doua în care FeO este redus la fier, la 650°C. Gazele rezultate după cea de-a doua reducere sînt folosite ca agent reducător pentru prima fază. Pentru reducerea celei de-a doua faze se foloseşte tot gazul metan oxidat parţial şi purificat ca şi în procedeul descris anterior. Minereul este preîncălzit la circa 850°C pentru a compensa căldura de reacţie consumată la reducerea Fe_2O_3 sau Fe_3O_4 la FeO. Pulberea de fier redus rezultată din a doua fază are un conţinut de 90—95% Fe; după răcire este brichetată şi utilizată ca atare la fabricarea oţelului. Acest procedeu a fost experimentat la nivelul de pilot şi pe baza rezultatelor obţinute s-a proiectat construirea unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 2 000 t/zi, care însă nu a fost realizată.

c) Procedeul Hyl discontinuu constă din reducerea minereului de fier cu ajutorul gazului de sinteză, cu un randament de reducere de 90%, la temperatura de circa 1 000°C. Durata reducerii unei şarje este de aproximativ patru ore. Pentru ca fierul redus obţinut să poată fi utilizat direct la fabricarea oţelului, prin masa fierbinte rezultată după reducere se trece un curent de gaz metan, care, sub acţiunea catalitică a fierului şi la temperatura la care acesta se află, este supus unui proces de cracare cu depunerea unui depozit de cărbune foarte fin divizat în pori, realizîndu-se astfel o masă omogenă de fier redus cu un conţinut de carbon de 0,3%. Durata de trecere a gazului metan peste o asemenea şarjă este de 10—15 min. Pe baza acestui procedeu, începînd din anul 1957 funcţionează o instalaţie cu o capacitate de producţie de 200 t/zi, iar anul trecut a intrat în funcţiune o a doua instalaţie cu o capacitate de producţie de 500 t/zi.

d) Un procedeu conform căruia funcţionează o instalaţie cu o capacitate de producţie de 175 t/zi, foloseşte ca agent de reducere praf de cocs de antracit sau de lignit. Minereul împreună cu agentul de reducere şi cu calcarul sînt încălziţi într-un cuptor rotativ sub temperatura de sinterizare, condiţii în care reducerea are loc. După reducere, materialul rezultat este răcit, mărunţit şi supus unui separator magnetic care separă fierul de zgură. Pulberea de fier astfel obţinută este brichetată.

Protecția muncii

Unele condiții de manipulare și industrializare a acidului peracetic

În ultimul timp, acidul peracetic a început să fie întrebuințat pe scară industrială la fabricarea unui larg sortiment de compuși de tip epoxidic, care au aplicații în industria rășinilor sintetice, a plastifianților, a stabilizatorilor etc. și pentru care acidul peracetic preparat « in situ » din acid acetic și apă oxigenată nu dă rezultate satisfăcătoare. Din aceste motive, în străinătate s-a trecut la fabricarea acidului peracetic de înaltă puritate, pe scară industrială. În una dintre noile instalații construite, acidul peracetic se obține prin oxidarea acetaldehidei cu oxigenul din aer în prezență de catalizatori pentru formarea monoperacetatului acetaldehidei. Acesta din urmă este supus unei pirolize, pentru formarea acidului peracetic.

Reacția de oxidare a acetaldehidei la monoperacetatul acetaldehidei este exotermă, în timp ce piroliza acestuia la acid peracetic este endotermă.

Monoperacetatul acetaldehidei este un material periculos care se descompune în timpul depozitării. Din determinările făcute rezultă că, pe oră, acest produs se autodescompune cu o viteză de circa 1,5% la 0°C, de circa 5% la 10°C, iar la temperatura de 20°C se descompune cu o viteză de circa 18%. La temperaturi de peste 40°C viteza de descompunere este atît de mare încît nu se poate diferenția descompunerea de explozie. Vitezele de descompunere indicate ale monoperacetatului acetaldehidei sînt mult accelerate de prezența ionilor metalici. Cu toate acestea, piroliza monoperacetatului acetaldehidei are loc în condiții controlate la temperaturi de peste 40°C, cu randamente foarte bune. Monoperacetatul acetaldehidei fiind un produs cristalizat (p.t. 20°C) cu o solubilitate redusă, trebuie să i se controleze concentrația, în reactorul în care se formează, cu multă atenție, pentru a evita cristalizarea. De asemenea, nu este lipsită de pericolul exploziei nici barbotarea aerului sau a oxigenului în masa de acetaldehidă. De aceea, pentru a preîntîmpina pătrunderea substanțelor organice în capul de distribuție a aerului, din care căldura de reacție nu poate fi preluată și se poate forma monoperacetatul acetaldehidei cu supraîncălziri generatoare de explozii, instalația de admisie a aerului (sau oxigenului) este prevăzută cu un dispozitiv automat; acesta acționează instantaneu, nepermițînd pătrunderea lichidului în interior prin crearea unei ușoare suprapresiuni în conducta de aer.

Acidul peracetic este un material periculos datorită următoarelor cauze: se descompune exoterm în condiții obișnuite de depozitare; în anumite condiții, explodează în fază lichidă sau în fază de vapori; reacționează energic cu acetaldehida din care este obținut.

Pe baza datelor experimentale, viteza de descompunere a acidului peracetic crește, de la 0,07% pe zi la 20°C, la 0,7% pe zi la 40°C, pentru a atinge viteza de circa 7% pe zi la 60°C. La temperatura de 80°C viteza sa de descompunere este de circa 70% pe zi. În prezența ionilor metalici vitezele de descompunere sînt mult mai mari.

Pe baza acestor cifre, instalațiile de depozitare a acidului peracetic sînt răcite la temperaturi la care costul frigoriilor nu depășește costul pierderilor de acid peracetic. De asemenea, trebuie coordonată fabricarea epoxizilor în așa fel încît depozitarea acidului peracetic să fie minimă. Întrucît descompunerea acidului peracetic are loc cu formare de oxigen și acid acetic, prezența gazului inert în instalațiile conținînd acid peracetic nu constituie o garanție a menținerii unei atmosfere neexplozive în fază de vapori. Cu toate acestea se folosește o atmosferă de azot sau de metan, în condiții controlate, pentru a menține concentrația substanțelor organice în fază de vapori sub, sau peste, limita de explozie. Acidul peracetic este una dintre puținele substanțe care poate exploda atît în fază lichidă cît și în fază de vapori. Pe baza unor date experimentale, s-a constatat că faza de vapori creată deasupra soluțiilor de acid peracetic este explozivă, de exemplu la temperatura de 30°C, dacă concentrația în acid peracetic a soluției depășește 47%. La temperatura de 50°C, vaporii formați deasupra unei soluții de acid peracetic devin explozivi dacă concentrația acestuia în soluție depășește 45%. La temperatura de 80°C, vaporii formați deasupra soluțiilor de acid peracetic sînt explozivi dacă concentrația soluției depășește 37%.

Explozia acidului peracetic în fază lichidă este, de asemenea, funcție de concentrație și de temperatură. Pe baza unor date experimentale s-a constatat că, la 20°C și la concentrația de peste 57%, acidul peracetic poate exploda. Această limită de concentrație scade la 56% la temperatura de 40°C și, respectiv, la 54% la 60°C. La temperatura de 80°C, limita de concentrație peste care soluțiile de acid peracetic pot exploda este de 47%. Exploziile acidului peracetic în fază lichidă sînt mult mai puternice decît cele în fază de vapori. Exploziile vaporilor de acid peracetic pot genera și o explozie a soluțiilor deasupra cărora se află, dacă concentrația soluțiilor de acid peracetic în cauză și temperatura la care se găsesc sînt deasupra limitelor de explozie menționate.

Pentru a evita în industrializare și manipulare pericolul de explozie, acidul peracetic este fabricat într-un solvent inert, într-o concentrație sub limitele de explozie amintite.

Măsurile de protecție luate în industrializarea acidului peracetic se pot grupa în următoarele trei categorii:

— stabilirea unor condiții de fabricație (temperatură, concentrație etc.) care să prevină orice posibilitate de explozie;

— compartimentarea instalației în așa fel încît în caz de explozie deteriorările să fie minime;

— manipularea instalației de așa manieră ca, în caz de explozie, să nu existe nici un pericol pentru lucrători.

Instalația descrisă este amplasată în spatele unui deal, izolată astfel de celelalte instalații din cadrul complexului. Utilitățile sînt situate de partea cealaltă a dealului, iar camera de comandă și control este amplasată la circa 35 m de instalație.

Întreaga instalație este compartimentată și construită pe o singură parte a unui zid puternic din beton armat. Pe această parte sînt construite ziduri perpendiculare care izolează fiecare fază de cealaltă, astfel încît în caz de explozie se poate deteriora numai una dintre faze. Fiecare compartiment este închis în acest mod din trei părți și deschis deasupra și în față. Supravegherea instalației se face atît de la distanță, cu ajutorul unor aparate de măsură și control, cît și direct prin spatele compartimentelor, cu ajutorul unui sistem de oglinzi. De asemenea, tot în spatele compartimentelor sînt montate electromotoarele care acționează pompele, robinetele, termometrele și manometrele aparținînd fiecărui compartiment. Accesul personalului în compartimente este permis numai pentru control, care se poate face numai în anumite condiții bine limitate. Fiecare compartiment este prevăzut cu dispozitive automate pentru stingerea incendiilor, pentru menținerea temperaturii în anumite limite, precum și cu instalații de alarmă care semnalizează automat atingerea parametrilor critici (limita de temperatură și concentrație în care fazele lichidă sau gazoasă pot exploda).

Reziduurile rezultate din fabricație prezintă, de asemenea, pericole de explozie. Pe baza determinărilor efectuate, s-a constatat că pericolul de aprindere a acestor deșeuri depinde nu de volumul acestora, ci de suprafața lor de expunere. În vederea preîntîmpinării accidentelor, aceste deșeuri sînt trimise într-un bazin colector, umplut cu apă, la suprafața căruia arde în permanență o flacără controlată de la distanță, care distruge prin ardere aceste deșeuri pe măsură ce vin, nepermițîndu-se astfel acumularea lor.

Cu toată automatizarea înaintată a instalației, un rol foarte important în evitarea exploziilor îi revine personalului de conducere a fabricației. În unele cazuri, pe baza aparaturii de semnalizare, personalul de conducere a instalației a fost pus în situația ca în mai puțin de 90 de secunde să sesizeze condițiile anormale create, să stabilească cauzele și să ia măsuri adecvate pentru normalizarea condițiilor de funcționare.

Asupra automatizării fabricării sodei calcinate în U.R.S.S.

În 1961 a avut loc în orașul Slaviansk Consfătuirea unională asupra automatizării procesului de fabricare a sodei calcinate, organizată din inițiativa secției de tehnologie anorganică a Consiliului Central al Societății Unionale de Chimie «D. I. Mendeleev», în colaborare cu Comitetul de Stat pentru Chimie al U.R.S.S., Consiliul economiei naționale al raionului Donețk, Institutul de cercetări pentru tehnologia chimică de bază (NIOHIM) și Combinatul de sodă de la Slaviansk.

În referatul său, F. R. Mihailov (NIOHIM) a prezentat proiectul de automatizare complexă a fabricării sodei calcinate, elaborat în cadrul Institutului, în colaborare cu uzinele de sodă.

A. V. Senke a comunicat stadiul automatizării la Combinatul chimic de la Slaviansk. El a arătat că în prezent se reglează automat procesele de carbonatare, absorbție, distilare, dezaerare, purificarea saramurii, a lichidelor diluate, stingere și caustificare. Urmează a fi automatizate secțiile de compresoare, filtrele de vid și ciclul de amoniac.

R. A. Roze, V. N. Hreșcev și I. Ia. Reviakin au făcut comunicări asupra stadiului automatizării la o serie de uzine de sodă, arătînd că automatizarea este strîns legată de reconstrucția uzinei și modernizarea procesului de fabricație.

Colaboratorii NIOHIM au prezentat o serie de referate asupra lucrărilor fundamentale de automatizare a uzinelor de sodă, dintre care se pot cita următoarele: A. B. Tiutiunikov — «Utilizarea elementelor de tehnica calculului la conducerea automată a fabricației sodei»; E. E. Korobcianski — «Automatizarea secției de fabricare a laptelui de var»; Iu. R. Biteneke — «Principii de bază în automatizarea secției de absorbție și distilare din fabricarea sodei»; F. E. Lis — «Automatizarea filtrelor de vid în fabricația sodei»; In. N. Griaznova — «Automatizarea cuptoarelor de calcinare».

L. I. Losievski a expus o dare de seamă asupra aparaturii speciale de automatizare (analizatoare de gaze și lichide, măsurătoare de nivel, dispozitive de automatizare și aparatură auxiliară).

B. N. Belov a prezentat caracteristicile mașinii de calculat, care poate fi utilizată în automatizarea fabricării sodei.

În rezoluția adoptată, consfătuirea a recomandat intensificarea lucrărilor de automatizare complexă a fabricării sodei calcinate și accelerarea cercetărilor științifice în vederea obținerii documentației necesare asupra acestei probleme. S-a recomandat, de asemenea, creșterea producției și lărgirea sortimentului de aparate și mijloace de automatizare, necesare realizării automatizării complexe a uzinelor de produse sodice.

Obținerea oxizilor și clorurilor metalelor rare din apatite de Kola, în R. P. Polonă

R. P. Polonă nu posedă zăcăminte de metale ale pămînturilor rare; de aceea s-a examinat posibilitatea obținerii acestor metale din apatita de Kola importată din U.R.S.S., cu un conținut de 0,80—0,85% metale din grupa pămînturilor rare.

La tratarea minereurilor cu acid azotic, intră în soluție aproximativ 95% din metalele pămînturilor rare:

$$R_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2R(NO_3)_3 + 3H_2O.$$

Prin neutralizarea fracționată a azotaților cu acid fosforic (obținut din apatită), în prezența carbonatului de calciu, se obțin fosfații metalelor pămînturilor rare, conform reacției:

$$2R(NO_3) + 3CaCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2RPO_4 + 3Ca(NO_3)_2 + 3H_2O + 3CO_2.$$

Precipitarea are loc la pH = 1,5, pe cînd la pH = 4—4,5 precipită $CaHPO_4$.

Metalele pămînturilor rare precipită din soluțiile defluorurate. Prin mărirea pH-ului crește randamentul în fosfații metalelor pămînturilor rare, însă conținutul procentual scade, din cauza coprecipitării calciului. Precipitatul fiind coloidal, separarea lui de soluție este dificilă. Dintr-o tonă de apatită se obțin în practică aproximativ 25 kg precipitat, cu un conținut de 25% R_2O_3.

Precipitatul se dizolvă în acid azotic 35% la 60°C, se filtrează, se neutralizează parțial cu amoniac și apoi se tratează cu un exces de acid oxalic:

$$R(NO_3)_3 + 3(COOH)_2 \rightarrow R_2(COO)_3 + 6HNO_3.$$

Oxalatul precipitat se filtrează, se spală cu o soluție de acid oxalic 2%, se usucă la 105°C și apoi se calcinează într-un cuptor electric la 900°C:

$$R_2(COO)_3 \rightarrow R_2(CO_3)_3 \rightarrow R_2O_3.$$

R_2O_3 obținut, conține circa 50% oxid de ceriu (CeO_2), 20% oxid de lantan (LaO_3), cum și oxizi ai neodimului, praseodimului, itriului, holmiului, tuliului etc. pe lîngă cantitățile mici de impurități (P_2O_5 etc.). Metoda de precipitare cu acid oxalic este puțin rentabilă în R. P. Polonă din cauza prețului ridicat al acestui acid. Din acest motiv a fost elaborată o metodă de laborator pentru obținerea clorurilor anhidre ale metalelor pămînturilor rare din care se pot obține apoi metalele pure pe cale electrolitică.

Fosfații rezultați la precipitare se amestecă cu cărbune de lemn și cu asfalt, care servește ca liant, și apoi se granulează. Granulele încălzite la 250°C timp de o oră sînt clorurate într-un tub de cuarț la 750°C. La clorurare are loc următoarea reacție:

$$RPO_4 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow RCl_3 + POCl_3 + 3CO.$$

Amestecul de reacție rămas în tub conține circa 48% RCl_3, circa 7% $CaCl_2$, circa 1% H_2O și circa 0,05—0,1% P_2O_5. El se tratează de două ori cu acid clorhidric 0,1 n, se filtrează și se spală; urmele de fier și de pentaoxid de fosfor precipită din soluție prin tratare cu amoniac și se filtrează din nou. Soluția se evaporă cu un adaos de clorură de amoniu (pentru evitarea formării oxiclorurilor care ar influența în mod nefavorabil electroliza). Reziduul de la evaporare se distilă la un vid de 2 Torr, pentru eliminarea clorurii de amoniu. Clorurile obținute conțin 82—86% RCl_3, 13—16% $CaCl_2$ și urme de fier, pentaoxid de fosfor, precum și oxicloruri. Dintr-o tonă de apatită se obțin aproximativ 94 kg RCl_3 85%.

Simpozion

Al III-lea Congres al Federației Europene de inginerie chimică

Al III-lea Congres al Federației Europene de inginerie chimică va avea loc la Olympia-Londra între 20 și 29 iunie 1962 cu ocazia celei de-a doua Expoziții de inginerie a industriei petrolului și chimiei, care va avea loc concomitent la Olympia între 20 și 30 iunie 1962.

Congresul va cuprinde patru manifestări principale:

20—22 iunie — simpozionul « *Interacțiunea dintre fluide și particulele solide* ».

25 iunie — simpozionul « *Manipularea substanțelor solide* ».

26 iunie — simpozionul « *Determinarea parametrilor optimi ai proceselor* ».

27—29 iunie — simpozionul « *Fizica și chimia presiunilor înalte* ».

Traducerea comunicărilor și a discuțiilor se va efectua sincron în limbile germană, engleză și franceză.

În cadrul simpozionului « *Interacțiunea dintre fluide și particulele solide* » se vor prezenta o serie de referate cu privire la trecerea fluidelor prin aglomerate de particule solide, fenomene de difuziune, turbulență și amestecare, fenomene de ciocniri, efecte superficiale, separare fără tranziție de fază, transferul de masă și caloric și adsorbția particulelor, precum și aplicații ale rezultatelor obținute la procesele și aparatele de filtrare sau purificare a gazelor.

În cadrul simpozionului « *Manipularea substanțelor solide* » se vor discuta problemele comportării materialelor solide la transport, depozitare, cîntărire, clasare, atît în privința interacțiunii reciproce a particulelor, cît și a interacțiunii lor cu aparatura sub influența unor forțe exterioare sau a gravității. În cadrul simpozionului « *Determinarea parametrilor optimi ai proceselor* » se vor lua în discuție atît probleme teoretice, cît și aspecte ale ingineriei chimice în procesele de reglaj, aplicații ale rezultatelor cercetărilor pe operații etc.

Simpozionul « *Fizica și chimia presiunilor înalte* » va fi consacrat cercetărilor teoretice și experimentale, precum și aplicațiilor în domeniul presiunilor înalte (peste 1 000 at).

Pînă în prezent și-au anunțat participarea la acest congres specialiști din 13 țări, cuprinzînd Australia, Belgia, Canada, Franța, Marea Britanie, Norvegia, Olanda, R. F. Germană, R. P. Ungară, R. S. Cehoslovacă, S.U.A., Suedia și U.R.S.S.

Prin numărul mare al participanților din diferite țări, cît și prin varietatea și nivelul ridicat al referatelor care vor fi prezentate, cel de-al III-lea Congres al Federației Europene de inginerie chimică va constitui un eveniment însemnat în agenda manifestărilor tehnico-științifice ale anului 1962.

Simpozion internațional de spectroscopie moleculară

Sub auspiciile Uniunii internaționale de chimie pură și aplicată, La Science Council din Japonia organizează un simpozion de structură și spectroscopie moleculară, care se va ține la Tokio între 10 și 15 septembrie 1962. Se vor trata următoarele probleme:

1. Teorie (teoria legăturii chimice, funcție de potențialul moleculelor, intensitatea absorbției).

2. Spectre de rotație și de rotație-vibrație pentru determinarea structurii moleculare.

3. Determinarea benzilor în spectrele de vibrație.

4. Spectre electronice (inclusiv cele de fluorescență și fosforescență).

5. Spectrele moleculelor nestabile și ale radicalilor.

6. Rotația internă.

7. Spectrele complecșilor organici, inclusiv cele ale polimerilor înalți.

8. Spectrele compușilor anorganici, inclusiv cele ale compușilor de coordinație.

9. Spectrele în cazul interacțiunilor moleculare (legături de hidrogen).

10. Tehnica la aplicații.

Simpozion internațional de chimie organică

Cu ocazia aniversării a 75 de ani de existență, Société chimique de Belge va organiza la Bruxelles, între 12 și 15 iunie 1962, un simpozion internațional de chimie organică despre studiul produșilor naturali, în special steroizi și polipeptide.

Lucrările simpozionului se vor desfășura concomitent în cinci secții:

1. *Determinarea structurii unor noi substanțe naturale: a)* lucrări terminate sau în curs de completare; *b)* structuri discutate în controversă.

2. *Metode de cercetare a suprastructurii* — contribuții noi: *a)* analize și degradări chimice; *b)* metode fizice; *c)* studii de stereochimie.

3. *Sinteze și reacții chimice* (cu excepția degradărilor): *a)* sinteze stereospecifice sau stereoselective; *b)* reacții stereospecifice.

4. *Ipoteze biogenetice și verificarea lor experimentală: a)* sugestii noi; *b)* extinderea teoriilor clasice; *c)* studii experimentale; *d)* ipoteze în controversă.

5. *Mecanismul acțiunii substanțelor naturale care intervin în procesele biologice: a)* studii experimentale; *b)* interpretarea rezultatelor experimentale.

Al VI-lea Congres mondial de petrol

Între 19 și 26 iunie 1963 se va ține la Frankfurt a/Main al VI-lea Congres mondial de petrol. Lucrările se vor desfășura în opt secții, dintre care se menționează următoarele, prezentînd interes pentru chimiști:

Secția III. Tratamentele și rafinarea gazelor naturale și a țițeiului.

1. Producerea de diferite tipuri de carburanți și combustibili, procedee de izomerizare, polimerizare, reformare, alchilare, cracare catalitică și hidrocracare.

2. Producerea de diferite tipuri de lubrifianți obținuți din țiței sau prin sinteză.

3. Producerea și îmbunătățirea combustibililor și a reziduului.

4. Producerea bitumului.

5. Distilare, extracție, rafinare, desulfurare, hidrodesulfurare.

6. Producerea de gaz de iluminat, gaz de sinteză, hidrogen și gaze inerte, hidrogenare și desulfurare.

7. Tratamente termice pentru reziduuri cu sau fără catalizator.

8. Prevenirea intoxicării atmosferei și a apei.

9. Utilizarea deșeurilor.

Secția IV. Materii prime, pentru industria chimică, din țiței și gaze naturale.

1. Producerea unor produși chimici de bază; cracarea gazelor naturale, a fracțiunilor ușoare și a petrolului: *a)* piroliza la temperatură medie (sub 1 000°C); *b)* piroliza la temperatură înaltă (peste 1 000°C); *c)* gaze de sinteză din țiței și gaze naturale.

2. Producerea de acetilenă din gaze naturale.

3. Producerea de produși chimici intermediari: *a)* hidrogenare; *b)* dehidrogenare; *c)* dealchilare.

4. Sulf și compuși ai sulfului proveniți din țiței și gaze naturale.

5. Transformări primare ale produșilor de bază pentru petrochimie: *a)* oxidare; *b)* polimerizare fără a se ajunge la macromolecule; *c)* izomerizare; *d)* alchilare și reformare; *e)* alte procese: halogenare, sulfonare etc.

Secția V. Compoziție și analize.

1. Metode de control și norme (aparatură automatizată).

2. Combinarea cromatografiei în fază gazoasă cu alte metode, de exemplu cu spectrometria de masă etc.

3. Compuși cu sulf, azot și metale prezenți în țiței.

4. Structura și comportarea unor hidrocarburi din țiței.

5. Analize cu izotopi și metode radiochimice (rezonanță magnetică nucleară).

informații economice

A. S. Banciu

Aspecte tehnico-economice în fabricarea aluminiului

În Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. se prevede construirea unei uzine de aluminiu pe baza rezervelor din țara noastră, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an și care va intra în funcțiune în anul 1965.

Aluminiul a fost descoperit în laborator de Fr. Wöhler în anul 1827; metalurgia aluminiului începe însă numai după anul 1866, cînd, prin descoperirea procedeului electrochimic s-a creat posibilitatea producției industriale. Datorită cantității mari de energie electrică care se consumă în procesul de fabricație a aluminiului și care-i sporește mult prețul, producția acestui metal s-a dezvoltat la început foarte greu și a ajuns abia în anul 1900 la 7 800 t pe plan mondial, față de producția de cupru care era atunci de aproape 500 000 t. În anul 1960, producția de aluminiu a ajuns la 4,6 milioane t și a depășit pe cea a cuprului — metal care se extrage de cîteva milenii — de 4,2 milioane t. Evoluția producției mondiale de aluminiu, în comparație cu a celorlalte metale neferoase, este redată în figura 1.

Aluminiul a pătruns rapid în toate ramurile industriei moderne, de la electrotehnică și automobilism la obiecte casnice, construcții și aviație. Sateliții artificiali și primii cosmonauți au pătruns în spațiul cosmic pe nave construite din aliaje de aluminiu.

Aluminiul este cel mai răspîndit metal din scoarța pămîntului (7,5%), dar nu se găsește niciodată în stare nativă din cauza marii sale afinități față de alte elemente și în special față de oxigen, cu care formează cele mai uzuale combinații. În natură se găsesc numeroși silicați care conțin și aluminiu, dar extragerea lui din aceștia este încă prea costisitoare; din această cauză în prezent cea mai mare parte din aluminiul produs se extrage din bauxită — un minereu compus dintr-o serie de oxizi hidratați, și, în special, de aluminiu, fier, siliciu și titan.

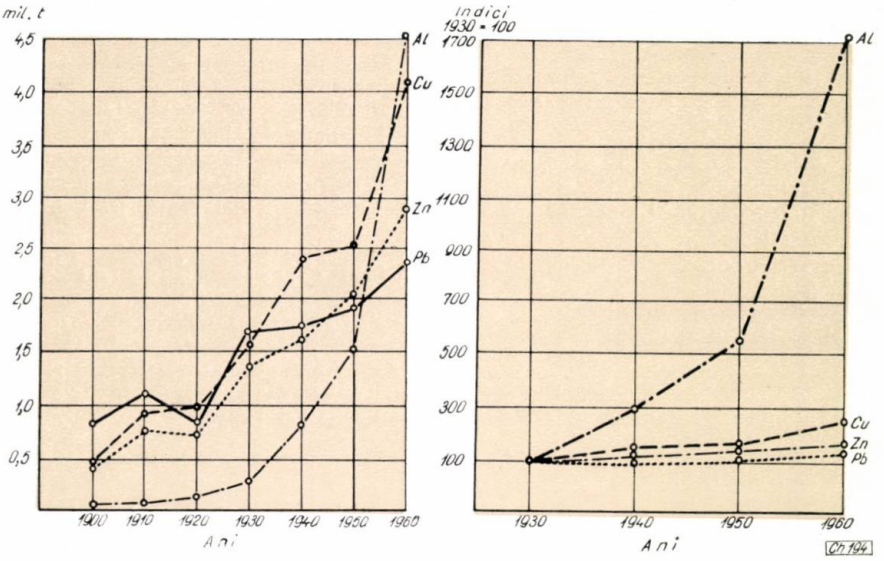


Fig. 1. Evoluția producției mondiale de aluminiu în comparație cu aceea a principalelor metale neferoase.

Baza de materii prime

Cerințele mari de aluminiu au determinat o cercetare destul de amănunțită a pămîntului din toate continentele și au fost descoperite pînă în prezent rezerve sigure care depășesc cantitatea de 3,2 miliarde t bauxită. Acum două decenii mai mult de jumătate din cantitatea de aluminiu produsă pe plan mondial se datora bogățiilor de bauxită ale Europei. Actualmente repartizarea zăcămintelor de aluminiu este următoarea: Africa, cu 25,7%, Europa cu 20,7%, America de Nord cu 20,5% (din care mai mult de 3/4 sînt rezervele din Jamaica), Australia cu 18,7%, America de Sud cu 9,6% și Asia cu 4,8%. Rezervele de aluminiu sînt în continuă creștere și este foarte probabil ca în cîțiva ani raportul actual de producție dintre continente să se schimbe din nou.

Principalul minereu din care se extrage aluminiul este, după cum s-a arătat, bauxita. Ea conține, în general, între 48 și 60% Al_2O_3, ceea ce revine la un procent de aluminiu curat de 25—32%. Acest conținut metalic este foarte ridicat dacă îl comparăm, de exemplu, cu minereurile de cupru în care acest metal se găsește în proporție de numai 4—6%. Bauxita conține și o cantitate de 1—4% bioxid de titan, componentă prețioasă, mai ales în prezent cînd importanța titanului a crescut atît de mult. Al treilea oxid metalic principal care se găsește în bauxită este cel de fier (Fe_2O_3), care variază foarte mult, de la 1,2% pînă la 26,5%. Dacă conținutul bauxitei în oxid de fier este mare, după extragerea acestuia se poate prelucra mai departe pentru extragerea fierului și concomitent cu aceasta se poate efectua și extragerea titanului atunci cînd procentul de oxid de titan conținut este mai mare și face operația rentabilă. Conținutul de apă care se găsește combinată în bauxită variază și el foarte mult, de obicei între 11 și 30%. Eliminarea acestei ape duce la un consum caloric mai mare în procesul de prăjire. O importanță deosebită se acordă conținutului în silice (SiO_2) susținîndu-se — evident de către cei interesați — că bauxitele cu un conținut de peste 4% silice nu pot fi prelucrate pentru extragerea aluminiului. Deoarece bauxitele romînești cunoscute înainte de război prezentau un conținut de 4,2—4,8% silice, s-a afirmat că ele nu se pot folosi la fabricarea aluminiului și în consecință nu se poate pune problema construirii unei fabrici de aluminiu la noi în țară.

În tabela 1 se prezintă compoziția chimică a cît mai multor bauxite din cele mai îndepărtate regiuni ale globului pămîntesc și se constată că foarte puține bauxite conțin silice sub 4% și dimpotrivă foarte multe conțin această componentă în proporție mult mai mare decît la noi în țară, ajungînd la 8 și chiar 12%.

Aceste bauxite se folosesc la extragerea aluminiului și prezintă o singură dificultate în practică, și anume, că necesită o cantitate ceva mai mare de sodă caustică la atacul bauxitei. Din datele din tabela 1 se constată că conținutul de silice al bauxitei noastre (tip Piatra Craiului) ocupă locul al 5-lea din

cele 15 bauxite prezentate, iar în ceea ce privește conținutul de alumină, bauxitele românești sînt pe locul al 3-lea.

Menționăm că compoziția chimică a bauxitelor variază uneori foarte mult, nu numai de la o țară la alta, ci chiar în aceeași țară de la o mină la alta. Astfel, în Franța sînt bauxite cu 3,8% SiO_2, cu 4,9% SiO_2 (bauxita roșie) și cu 12% SiO_2 (bauxita albă). Cercetările efectuate în ultimii ani în țara noastră au semnalat și zăcăminte bogate de bauxită cu un conținut de silice sub 4%.

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A BAUXITELOR DIN DIFERITE ȚĂRI *

Țara	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	H_2O combinată
R. P. Ungară (Iszka)	50,5	4,9	2,5	20,2	20,7
R. P. Ungară (Gant)	57,2	6,5	2,7	18,8	14,4
R. P. F. Jugoslavia (Istria)	57,7	4,7	2,8	23,6	11,8
India	52,0	4,8	1,0	14,2	28,2
Indonezia (Bintang)	53,5	4,8	1,0	11,8	29,2
Grecia (Parnas)	57,5	3,6	2,8	23,3	12,8
Franța (Var)	56,5	3,8	2,2	26,5	11,0
Franța (bauxită roșie)	55,4	4,9	2,8	24,3	12,3
Franța (bauxită albă)	59,0	12,0	3,7	3,0	22,5
Jamaica	49,7	2,1	2,4	18,2	26,0
S.U.A. (Georgia)	57,3	9,1	1,0	3,4	29,1
S.U.A. (Arkansas)	53,9	8,8	2,3	5,7	28,7
Surinam	64,5	1,2	—	1,2	31,8
Australia	57,2	5,7	2,5	8,0	26,5
R.P. Română (Piatra Craiului)	58,2	4,2	2,5	22,8	11,7

* După: Ullmann vol. 3, p. 331—436; Winnacker-Weingarten Chemische Technologie, Metalurgie-Allgemeines — München, 1953; Contribuțiuni la problema materiilor prime din Romînia. B.N.R. București, 1940; Zamfirescu, L. Contribuțiuni la studiul bauxitelor din Romînia, Colecția Institutului geologic; Revue de l'Aluminium, nr. 12, 1960.

Pentru o lămurire mai amplă a problemei conținutului în silice al bauxitelor menționăm că în Franța se prelucra, în anul 1920 bauxită cu maximum 3% silice; în anul 1945 fabricarea s-a extins asupra bauxitei cu 5% silice, iar în anul 1960 s-a prelucrat în mod curent și cea care conținea 6—7% silice; în S.U.A. se prelucrează industrial, fără dificultăți, și bauxite care conțin 8—9% silice prevăzîndu-se folosirea în curînd și a celor cu 10—12% SiO_2. Noroaiele reziduale (noroaiele roșii) sînt tratate și atacate din nou după adăugare de var, iar soluția este recirculată pentru a se recupera și partea rămasă de Al_2O_3.

În ultimul timp, baza de materii prime pentru fabricarea aluminiului s-a extins de la bauxită la nefeline (U.R.S.S.), iar tendința actuală este de a se întrebuința și argile care conțin numai 20% Al_2O_3 dar care sînt disponibile în toate țările.

Procedee de fabricație

Extragerea aluminiului din bauxită se face în special prin procedeul Bayer, care este încă cel mai răspîndit. El are la bază două etape:

1. Extragerea aluminei (Al_2O_3) din bauxită.

2. Electroliza aluminei pentru obținerea aluminiului metalic.

1. *Fabricarea aluminei din bauxită*

După măcinare și uscare, bauxita se tratează cu sodă caustică care transformă alumina în aluminat de sodiu solubil, separîndu-se în acest mod de ceilalți oxizi de fier, titan și silice care rămîn insolubili. O mică parte din silice trece și ea în partea solubilă, soluția care conține aluminiul se hidrolizează, obținîndu-se hidroxidul de aluminiu din care apoi — prin calcinare — rezultă alumină curată Al_2O_3 (99,96%). Reziduul roșu sau nămolul roșu, numit astfel din cauza culorii datorită oxidului de fier, are o compoziție de aproximativ 52—63% Fe_2O_3, 5—8% SiO_2, 6—14% TiO_2 și 12—14% Al_2O_3. Acest reziduu se prelucrează pentru recuperarea fierului și uneori și a titanului.

Operația de separare a aluminei din bauxită se face cu un consum mare caloric. În tabela 2 se dă consumul general de materii prime și energie, precum și participația procentuală a fiecărei faze de fabricație la valoarea totală a cheltuielilor.

Tabela 2

CONSUMURI SPECIFICE PENTRU FABRICAREA UNEI TONE DE ALUMINĂ

Materii prime și utilități	U/M	Cantități	Valoare, %	Observații
Bauxită	kg	2 000—2 400	45	Bauxită uscată
Hidroxid de sodiu	kg	90—120	10	Exprimat în Na_2O
Abur	t	6—8	9	40% de înaltă presiune; 60% de joasă presiune
Energie calorică	10^6 kcal	1,6—3,0	11	după modul de uscare
Energie electrică	kWh	250—400		
Manoperă	om/ore	9—12	1	—
Cheltuieli secție	—	—	11	—
Cheltuieli generale — amortizări	—	—	13	—

În procesul fabricării aluminei din bauxită s-au realizat în ultimii 15 ani progrese considerabile. Acestea se referă atît la reducerea consumului caloric cît și la scăderea orelor de muncă și se reflectă, în consecință, printr-o ridicare substanțială a randamentului.

La fabricarea unei tone de alumină se consumau în anul 1945 10 t de abur, consumul de abur scăzînd în anul 1950 la 6 t, iar în anul 1960, pentru capacități mari, de aproximativ 100 000 t/an, chiar la 2,4 t. Pentru obținerea unei tone de Al_2O_3 era nevoie în anul 1945 de 7 zile-om, în anul 1950 de 2,6, iar în anul 1960 de numai 0,55. Astfel, randamentul de fabricație a ajuns de la 3,45 t/zi/lucrător în anul 1950, la 6,2 în 1955 și la 8,0 t/zi/lucrător în anul 1960.

Față de cantitatea mare de bauxită necesară la fabricarea aluminei, cea mai judicioasă amplasare a fabricii este în apropierea zăcămîntului din care se extrage. De acest fapt s-a ținut seamă și la uzina de aluminiu care se construiește în țara noastră și în cadrul căreia amplasarea fabricii de alumină se va face lîngă exploatarea zăcămintelor de bauxită.

2. *Fabricarea aluminiului metalic din alumină*

Aluminiul metalic se extrage prin electroliza aluminei topite. Punctul de topire al aluminei este foarte ridicat, de aproximativ 2 200°C și ar fi extrem de greu, dacă nu chiar imposibil, în condiții industriale, să se facă electroliza la o temperatură atît de ridicată. Prin amestecarea aluminei cu criolit și fluorură de aluminiu — excelenți fondanți — temperatura de topire a aluminei se reduce pînă la 950°C, așa încît electroliza se face la această temperatură. Pentru separarea electrolitică a unui kilogram de aluminiu din alumină este nevoie în teorie de 6,4 kWh, în realitate însă se consumă o cantitate de aproximativ 17 kWh, fapt care determină un randament destul de slab, de aproximativ 38%. Această fază de fabricație implică deci un consum mare de energie electrică. În tabela 3 se dau consumurile specifice pentru fabricarea unei tone de aluminiu pe cale electrolitică din alumină, precum și participația procentuală a fiecărei faze la valoarea cheltuielilor totale.

Tabela 3

CONSUMURI SPECIFICE PENTRU FABRICAREA UNEI TONE DE ALUMINIU (LA O INSTALAȚIE DE 30 000 A)

Materii prime și energie	U/M	Cantități	Valoare, %
Alumină	kg	1,915—1,937	31,5
Criolit	kg	21—45	2,5
Fluorură de aluminiu	kg	4—24	
Anozi sau masă anodică	kg	532—601	6,4
Energie electrică	kWh	17,670—19,380	39,4
Cheltuielile secției	—	—	10,2
Cheltuieli generale	—	—	10,0

Din punct de vedere valoric, în această fază atît materiile prime cît şi energia electrică intervin cu un procentaj aproape egal, fiecare cu cîte aproximativ 40% din total. În ultima jumătate de secol, consumul de energie electrică la fabricarea aluminiului a scăzut foarte mult, trecînd de la 30 000 kWh în anul 1910, la 23 000 kWh în 1930, la 18 000 kWh în 1950 şi chiar pînă la 14 500 în anul 1960 pentru instalaţiile foarte mari.

3. *Rafinarea aluminiului*

Aluminiul rezultat în prima electroliză ajunge pînă la 99,9%, dar conţine totuşi uneori 0,2—0,5% impurităţi; de aceea, pentru obţinerea aluminiului de mare puritate este necesară o nouă rafinare a acestuia; rafinarea se realizează tot pe bază electrolitică, rezultînd un aluminiu cu o puritate de 99,99%.

Rafinarea electrolitică a aluminiului are la bază aceleaşi principii electrotehnice ca şi rafinarea pe cale umedă a cuprului, zincului etc. — anodul, catodul şi electrolitul se găsesc toţi în stare topită, dar în trei straturi diferite.

Înainte de electroliză, aluminiul trebuie retopit. Această operaţie se poate face folosind diferite surse energetice: gaz natural, combustibil lichid sau energie electrică. Consumul de combustibil necesar topirii unei tone de aluminiu este şi în funcţie de tipul cuptoarelor folosite şi el variază între:

— 250—300 m^3 gaz metan, sau
— 100—175 kg combustibil lichid, sau
— 450—550 kWh.

Consumurile specifice la operaţia de rafinare a aluminiului sînt date în tabela 4.

Se remarcă, că valoarea aluminiului rezultată din prima treaptă de electroliză intervine cu o pondere de 60% din valoarea finală, în procesul de rafinare.

La fabricarea aluminiului din bauxită prin procedeul Bayer s-a realizat un progres important prin faptul că s-a putut trece de la faza discontinuă la cea continuă. Alte realizări importante sînt redate în tabela 5.

De asemenea, s-au realizat importante îmbunătăţiri şi în ceea ce priveşte consumul de energie şi mîna de lucru. Cifrele respective sînt redate în tabela 6.

Considerînd procedeul de fabricare a aluminiului din bauxită în ansamblul său se constată că eforturile se îndreaptă în special spre reducerea cît mai mare a consumului de energie electrică, însă eforturile se fac în diferite direcţii.

Tabela 4

CONSUMURI SPECIFICE LA RAFINAREA UNEI TONE DE ALUMINIU

Materii prime şi utilităţi	U/M	Cantităţi	Valoarea totală, %
Aluminiu brut	kg	1 007	60
Cupru	kg	3	
Săruri electrolitice	kg	127	2,5
Electrozi de grafit	kg	11	1,0
Energie electrică	kWh	24,850	20,0
Manoperă	—	—	10,0
Reparaţii şi amortizări	—	—	6,5
Total			100.0

Tabela 5

COMPARAŢIE ÎNTRE CONSUMURILE SPECIFICE DE LA FABRICAREA UNEI TONE DE ALUMINIU ÎNTRE ANII 1912 ŞI 1960

Consumuri specifice	U M	1912	1960
Consumul de anozi	kg	1 200	450
Energia electrică	kWh	30 000	14 000
Consumul de produse fluorurate	kg	150	55
Capacitatea medie a instalaţiei	A	10 000	50 000
Randamentul	%	73	88

Tabela 6

ÎMBUNĂTĂŢIREA RECENTĂ A UNOR INDICI ÎN FABRICAREA ALUMINIULUI

(în indici anul 1939 = 100)

Anul	Consumul de energie	Mîna de lucru
1939	100	100
1951	91,3	45
1955	80	27
1959	74,6	21,9

Tabela 7

CONSUMURILE SPECIFICE PENTRU FABRICAREA UNEI TONE DE ALUMINIU

Indici	U/M	Cantităţi
Bauxită (50% Al_2O_3)	kg	2 500
Sulfură de fier	kg	410
Cocs	kg	500
Electrozi	kg	44
Energie electrică	kWh	5 600

Dacă în U.R.S.S., Norvegia şi Canada se pune accentul pe folosirea energiei electrice ieftine produsă prin căderi de apă, iar în R. F. Germană se continuă întrebuinţarea cărbunilor de calitate inferioară (lignit), în alte ţări cum sînt Franţa, Italia şi S.U.A. gazul metan se întrebuinţează tot mai mult la fabricarea aluminiului. În Franţa, la uzinele de aluminiu de la Noguères şi Lannemezan, gazul metan se foloseşte nu numai drept sursă calorică la obţinerea aluminei, ci şi pentru producerea energiei electrice în termocentrale.

Un alt procedeu de fabricare a aluminiului, procedeul carbotehnic, a fost realizat de H a g l u n d. Se întrebuinţează bauxită, sulfură de fier şi cocs şi se obţine, în prima fază, sulfură de aluminiu, care apoi prin hidroliză trece în hidroxid de aluminiu. Din acesta, prin calcinare se obţine oxid de aluminiu, din care, redus cu cărbune, tot în cuptor electric, rezultă aluminiu metalic. Consumurile specifice pentru acest procedeu sînt prezentate în tabela 7.

Acest procedeu nu s-a putut dezvolta în producţia industrială din cauza concurenţei celui electrolitic care s-a extins mult mai rapid.

4. *Perspective noi pe bază de procedee noi*

În ultimii ani industria aluminiului prezintă progrese şi perspective deosebite, care vor putea duce — în viitorul apropiat — la o dezvoltare importantă a unor procedee noi care au la bază:

— fie fabricarea aluminiului metalic direct din bauxită fără fază intermediară de alumină;

— fie fabricarea aluminei din alte materii prime decît bauxita.

Fabricarea aluminei direct din bauxită. În prezent a fost depăşită faza experimentală în pilot şi se construieşte o instalaţie industrială cu o capacitate de aproximativ 7 000 t/an, care necesită o investiţie de aproximativ 3,6 milioane ruble noi (4 milioane dolari).

Bauxita se reduce realizîndu-se o masă compusă din aluminiu, cu fier, titan şi siliciu, care apoi, la o temperatură de 1 000—1 200°C, vine în contact cu triclorura de aluminiu ($AlCl_3$). La această temperatură ridicată, triclorura de aluminiu intră în reacţie cu aluminiul metalic şi se transformă în monoclorură de aluminiu (AlCl), compus volatil şi instabil, care trece apoi, sub această formă, într-un condensator, în vreme ce toate celelalte impurităţi rămîn în convertizor. Monoclorura de aluminiu se descompune apoi din nou în triclorură de alu-

miniu, eliberînd şi aluminiul metalic care se colectează într-o baie de aluminiu topit. Fazele reacţiei, indicate în figura 2 pot fi schematizate astfel:

$$\underset{\text{(impur)}}{2Al} + AlCl_3 \xrightarrow{1\,200^\circ C} \underset{\text{(volatil)}}{3AlCl} \rightarrow AlCl_3 + \underset{\text{(pur)}}{2Al}$$

Excesul de căldură se îndepărtează prin adăugarea unui strat de sare topită (200—400°C), topire care se face în prealabil într-un compartiment separat. Realizarea acestui procedeu în industrie va duce, prin suprimarea unei faze de producţie, la o reducere sensibilă a preţului de cost, justificată şi prin faptul că triclorura de aluminiu care intră în reacţie se reface şi se recirculă.

Fabricarea aluminiului din alte materii prime. Realizări industriale deosebit de importante în acest domeniu au fost efectuate în U.R.S.S., unde se găsesc zăcăminte extrem de mari de nefelină, un feldspat de sodiu şi de potasiu. Deşi acest minereu conţine mai puţină alumină decît bauxita, prin procedeul sovietic aplicat la uzinele Volkov se face o valorificare complexă a acesteia şi rezultă, în final, pe lîngă alumină şi sodă, potasă şi ciment Portland. Nefelina conţine aproximativ 29—30% Al_2O_3, 13—14% Na_2O, 6—7% K_2O, 43—44% silice. De la nefelină cu oxid de calciu — rezultat prin calcinarea calcarului — şi puţină bauxită se obţine ciment şi aluminat de sodiu. Acesta se transformă în prezenţa bioxidului de carbon, care rezultă tot din calcar concomitent cu oxidul de calciu, în hidroxid de aluminiu; prin calcinarea acestuia rezultă alumina. Pentru o tonă de alumină se consumă 4 t nefelină şi 4 t abur.

În timpul ultimului război mondial, în Germania a fost fabricat aluminiu din argilă, evident la un preţ de trei-patru ori mai mare decît cel din bauxită. Studiul acestui procedeu a fost reluat pentru îmbunătăţire şi definitivat printr-un patent din anul 1960, conform căruia se stabilesc următoarele etape:

a) argila este supusă unui tratament în urma căruia se elimină silicea şi rămîne numai un amestec de Al_2O_3 şi Fe_2O_3;

b) se face separarea oxidului de aluminiu de cel de fier, prin tratarea acestora cu acid clorhidric şi deci transformarea lor în clorurile respective;

c) triclorura de aluminiu se trece în hidroxid de aluminiu, iar apoi în aluminat de sodiu solubil, de la care mai departe, prin fazele cunoscute se ajunge la alumină.

Concluzii

Analizînd procedeul de fabricare a aluminiului pe cale electrolitică, pornind de la bauxită, se constată că, în general, sînt necesare 4 t de bauxită pentru a se obţine 2 t de aluminiu, din care în final rezultă o tonă de aluminiu metalic.

Dacă se consideră toate cele trei etape pentru fabricarea aluminiului, şi anume: obţinerea aluminei din bauxită, fabricarea aluminiului din alumină prin electroliză şi rafinarea electrolitică a aluminiului brut, se constată că în preţul de cost al produselor rezultate în aceste trei faze, materiile prime ocupă în toate locul întîi cu 41—63% din valoarea totală, iar energia ocupă locul al doilea, de 20% în faza I şi III şi 39% în faza II.

Prezentarea detaliată a acestei situaţii este redată în tabela 8.

Avînd în vedere faptul că produsul finit din faza întîi (alumina) este materia primă în faza a doua, iar produsul finit din faza a doua (aluminiul brut) este materia primă în faza a treia, ponderea materiei prime apare, în totalitatea ei, deformată; în tabela 9 se prezintă o centralizare a principalelor două faze, deci pînă la obţinerea aluminiului brut. Astfel, materia primă reală pentru fabricarea aluminiului este socotită numai bauxita (cu chimicalele ajutătoare), nu şi alumina realizată în prima fază, şi în această situaţie materiile prime reprezintă numai aproximativ 1/4 din preţul final, iar energia totală aproape jumătate (46%), deci valorile acestora aproape se inversează.

În ceea ce priveşte capacităţile instalaţiilor pentru fabricarea aluminiului ele devin economice în special de la 50 000 t/an şi menţionăm că sînt cîteva instalaţii cu capacitate peste 100 000 t/an.

Investiţiile specifice pentru o instalaţie cu o capacitate de 20 000 t/an sînt în jurul a 1 283 ruble noi/t/an (1 425 dolari). La capacităţi în jur de 50 000 t/an investiţiile scad chiar între 600 şi 800 ruble noi/t (660—880 dolari).

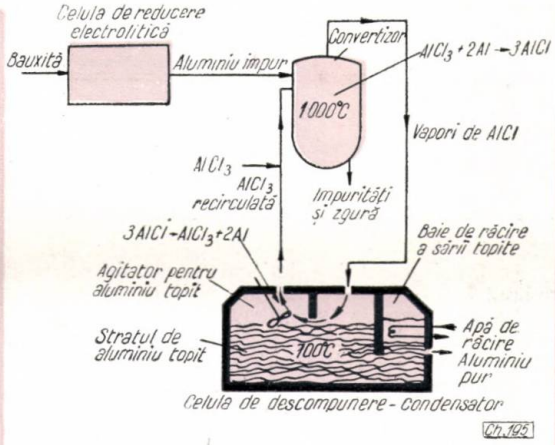


Fig. 2. Celulă pentru obţinerea aluminiului direct din bauxită.

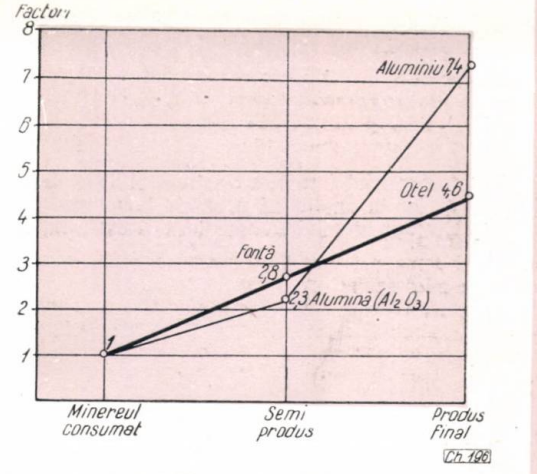


Fig. 3. Valorificarea minereurilor metalice.

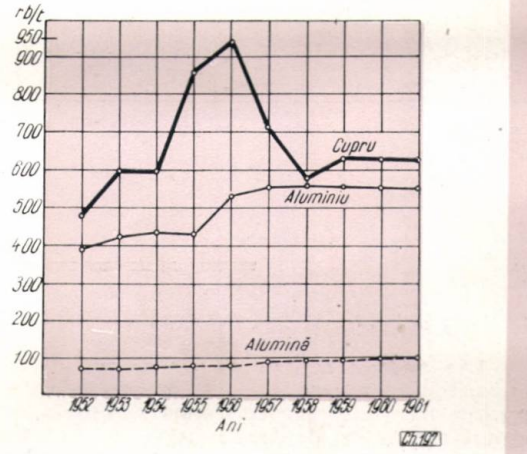


Fig. 4. Evoluţia preţului aluminiului şi aluminei în comparaţie cu cel al cuprului (în ruble noi/t).

Tabela 8

PARTICIPAREA PROCENTUALĂ A DIFERITELOR ELEMENTE ALE PREȚULUI DE COST LA FABRICAREA ALUMINIULUI

Elementele prețului de cost	Fabricarea aluminei din bauxită	Fabricarea aluminiului din alumină	Rafinarea aluminiului
Materii prime	55	41	63
Energie totală	20	39	20
Manoperă și cheltuielile secției	12	10	10
Cheltuieli generale și amortizare	13	10	7
Total	100	100	100

Analizînd gradul de valorificare a materiei prime pînă la produsul finit, se constată că în timp ce la fabricarea oțelului costul acestuia este de 4,6 ori mai mare decît al valorii minereului consumat, la aluminiu, valoarea metalului este de 7,8 ori mai mare decît valoarea bauxitei folosite, deci o valorificare mult mai importantă, așa cum reiese din figura 3.

Tabela 9

ELEMENTELE PREȚULUI DE COST AL ALUMINIULUI PRIN CENTRALIZAREA PRIMELOR DOUĂ FAZE DE FABRICAȚIE (ÎN % DIN VALOARE)

Materii prime	26
Energie totală	46
Manoperă și cheltuielile secției	14
Cheltuieli generale	14

Prețul aluminiului rafinat era în anul 1938 dublu cît cel al cuprului, iar în anul 1961 a scăzut la numai 85% din al acestuia. Evoluția prețului aluminiului este dată, din anul 1952, în comparație cu al cuprului, în ruble noi, atît în tabela 10 cît și în figura 4.

Tabela 10

EVOLUȚIA PREȚULUI ALUMINEI ȘI ALUMINIULUI RAFINAT ÎN COMPARAȚIE CU AL CUPRULUI (RUBLE NOI/T)

Anul	Alumină calcinată	Aluminiu rafinat	Cupru rafinat
1952	76	395	485
1953	76	425	600
1954	76	435	600
1955	83	435	860
1956	84	535	950
1957	94	558	715
1958	99	558	575
1959	99	558	635
1960	106	558	635
1961	106	558	635

Se observă că în vreme ce, în ultimii șase ani prețul aluminiului s-a menținut constant, prețul cuprului a prezentat mari variații.

Bibliografie

1. *** Buletin Țvetnaia Metalurghia nr. 8, aug. 1957.
2. Dumas, A. Aluminiul și progresul tehnic. În: Revue de l'Aluminium, nr. 12, decembrie 1960, p. 1 397–1 409.
3. *** Revue de l'Aluminium, nr. 11, noiembrie 1960, p. 1 187.
4. Ullmann, vol. 3, p. 331–436.
5. Winnacker-Weingarten, Chemische Technologie. Metalurgie Allgemeines, München, 1953.
6. *** Eng. and Mining Journal, nr. 10, octombrie 1961, p. 105–109.
7. *** Contribuțiuni la problema materiilor prime în Romînia B.N.R. București, 1940.
8. Zamfirescu, L. Contribuțiuni la studiul bauxitelor din Romînia. Ediția Institutului geologic, 1940.
9. *** O.P.D.R. – 14 octombrie 1960.
10. *** BIKI – 30 noiembrie 1961.
11. Perry, Chemical Busines Handbook, New York, 1954.

DOCUMENTARE

Organică

Oxidarea alchenelor în fază lichidă

Prin oxidarea acestora cu aer, se pot obține compuși carbonilici din alchene în soluții apoase, la $pH \sim 1-2$, în prezența unui catalizator de clorură de paladiu, activată cu clorură cuprică sau cu clorură ferică. După această metodă se obține acetaldehidă din etilenă și acetonă din propilenă.

Amestecul de propilenă-aer, saturat cu vapori de apă, se introduce în reactor, unde este recirculată soluția de catalizator. Gazele reziduale se răcesc și se spală cu apă, pentru obținerea acetonei.

05—2—021

Distilarea fracționată a acizilor grași sintetici

Acizii grași sintetici au fost supuși distilării fracționate continue sub vid, într-o instalație avînd o capacitate de 60 t/zi. Materia primă se obține prin oxidarea catalitică a unui amestec de alcani, conținînd fracțiunile $C_{18}-C_{30}$, cum și 28% acizi grași. Scopul distilării este obținerea a cinci fracțiuni bine definite, de o puritate de minimum 95%. Încercările de laborator și semiindustriale au arătat că la o valoare α de 1,6 și la un număr de 4–20 refluxări sînt necesare 15–20 talere. Antrenarea cu vapori de apă nu prezintă nici un avantaj. Separarea este realizată prin purificarea prealabilă, prefracționare și fracționare propriu-zisă. Se obțin produse incolore. Încălzirea are loc cu ajutorul vaporilor de difenil. Coloanele sînt alimentate cu ajutorul dispozitivelor automate. Puritatea fracțiunilor se controlează după indicii de refracție. Cromatografia de gaze poate servi, de asemenea, la controlul fabricației.

05—2—022

Obținerea alcanilor cu catene neramificate din petrol lampant și motorină

După noul procedeu, denumit « Nolex » au fost obținuți alcani cu catene neramificate din seria $C_{10}-C_{22}$. Ca materie primă se întrebuințează petrol lampant și motorină și se obțin concentrate de alcani, $C_{10}-C_{22}$, cu un conținut de 95%. La separarea amestecurilor se întrebuințează site moleculare (zeoliți artificiali cu anumite porozități) care adsorb alcanii din faza lichidă, în funcționare continuă. Se lucrează la presiuni moderate

și la punctul de fierbere al amestecurilor de separat. Materia primă trebuie să aibă un conținut cît mai redus în alchene, care micșorează activitatea zeoliților.

Alcanii neramificați obținuți după procedeul „Nolex" pot fi folosiți la fabricarea alcanilor clorurați stabili și în special la fabricarea detergenților, care pot fi degradați biologic de microorganisme în apele reziduale. Se știe că detergenții sintetici obținuți din hidrocarburi ramificate rezistă la purificare biologică și cauzează spumarea rîurilor.

05–2–023

Mărirea puterii de spumare a săpunurilor de toaletă

Puterea de spumare a săpunurilor de toaletă poate fi foarte mult îmbunătățită prin adaosuri de alchilamide ale acizilor grași. Compușii cei mai adecvați sînt mono- și dietanolamida și diizopropanolamida acestor acizi, ca de exemplu mono- și dietanolamida acidului laurinic.

Săpunurile cu un adaos de 2,5% amide formează în apă dură un săpun de calciu fin dispersat și au un miros mai persistent, adaosul servind concomitent și ca fixator de parfum.

05–2–024

Metodă continuă pentru obținerea melaminei din diciandiamidă

Diciandiamida dizolvată în amoniac lichefiat sub o presiune de 150 kg/cm^2 se introduce în mod continuu într-un reactor tubular încălzit. Produsele de reacție sînt introduse într-un vas de expansiune, unde sînt stropite cu o suspensie recirculată de melamină. Melamina se precipită pe suspensie sub formă de particule foarte fin divizate. Gazele ieșite din vasul de expansiune sînt spălate cu apă. Excesul de suspensie se introduce într-o coloană de distilare unde se recuperează amoniacul, care apoi se recirculă. La temperatura de 500–620°C se obține un randament de 97,5–98,5% în melamină.

05–2–025

Un nou acid organic

Recent a fost produs un nou acid organic, acidul tetracarboxi-butan, sub forma unui compus de culoare cenușie, cu p.t. = 187–191°C, solubil în apă și în majoritatea dizolvanților polari și insolubil în hidrocarburi.

Acest acid poate fi folosit la obținerea unor esteri care pot servi ca plastifianți sau lubrifianți rezistenți la temperaturi ridicate, cum și la obținerea unor rășini alchidice și poliesteri. Rășinile epoxilice pot fi condensate cu ajutorul acestui acid sau al anhidridei sale. Se examinează posibilitatea folosirii acestui compus la sinteza medicamentelor, în agricultură și în industria textilă.

05–2–026

Un nou dizolvant clorurat

Noul compus, 1,1,1-tricloretanul poate înlocui cu succes tricloretilena, în diverse operații de degresare avînd o putere de dizolvare superioară, similară tetraclorurii de carbon și fiind mai puțin toxic decît tricloretilena. Cantitatea admisibilă în aer este 500 p.p.m. față de 200 p.p.m. în cazul tricloretilenei. El este mai ieftin decît tricloretilena.

Nefiind corosiv, noul dizolvant poate fi utilizat la degresarea aluminiului, magneziului și zincului chiar în prezența umidității.

05–2–027

Proces continuu pentru obținerea compușilor aromatici fluorurați

Metoda descrisă constituie o variantă a reacției Schieman, care servește la obținerea compușilor aromatici fluorurați. În prima etapă se obține un fluoborat de diazoniu prin reacția unei amine aromatice cu azotit de sodiu în mediu puternic acid. Compusul de diazoniu se filtrează, se spală și se usucă.

În a doua etapă a procesului, sarea de diazoniu se introduce în mod continuu într-un vas de reacție încălzit cu abur, unde se descompune prin formarea unui compus aromatic fluorurat, trifluorură de bor și azot. Gazele care conțin azot, trifluorură de bor și mici cantități de compus aromatic fluorurat antrenat, trec printr-un răcitor unde compușii aromatici fluorurați se condensează, apoi printr-un turn de spălare, unde trifluorura de bor este absorbită. Ea poate fi recuperată și folosită din nou la obținerea fluoboraților.

05–2–028

Analiza elementară a compușilor fluorurați

Proba de analizat, amestecată cu oxid de magneziu, se introduce într-un tub de cuarț și se arde într-un curent de oxigen. Carbonul și hidrogenul se determină în mod obișnuit sub formă de CO_2, respectiv H_2O, iar fluorul este reținut ca MgF_2 în stratul de MgO. În acest strat se introduc apoi, la 1 000°C vapori de apă, care descompun MgF_2, prin formare de acid fluorhidric. Acesta se culege într-un recipient și se titrează cu un alcali.

05–3–023

Determinarea concomitentă a aluminiului, titanului, fierului și zirconiului

Aluminiul, titanul, fierul și zirconiul pot fi separați și determinați cantitativ după următoarea metodă:

Cele patru metale sînt precipitate împreună cu 8-oxichinolină. Precipitatul se dizolvă într-un amestec format din acid clorhidric și acid citric. Din această soluție se precipită fierul cu 1-nitrozo-2-naftol; titanul și zirconiul se precipită din filtrat cu cupferon, filtratul se ajustează la pH = 4 și se precipită aluminiul cu cupferon. Precipitatul de titan-zirconiu se dizolvă în acid sulfuric, zirconiul se complexează cu acid etilendiaminotetraacetic, iar titanul se precipită din nou cu 8-oxichinolină la pH = 4,5. După eliminarea titanului, zirconiul se determină prin reprecipitare cu cupferon.

05–3–024

Separarea argintului și a plumbului prin precipitare sub formă de zaharinat de argint

Zaharina formează cu ionii de argint un precipitat insolubil. Din cauza solubilității foarte reduse a zaharinei în apă, aceasta a fost fixată prin sorbție pe un schimbător de ioni, puternic bazic (Dowex I). Zaharinatul anionitului a fost introdus într-o coloană prin care trece soluția de analizat, acidulată cu acid azotic, la pH = 2. Ionii de argint sînt reținuți cantitativ în coloană sub formă de zaharinat de argint și apoi eluați cu ajutorul unei soluții apoase de amoniac. Din soluția amoniacală, argintul se determină prin precipitare, ca AgCl. Metoda este suficient de sensibilă, de exemplu 20 mg argint pot fi determinate exact în prezența a 200 ori mai mult plumb. Cantități mai mari de Cu și Bi deranjează analiza.

05–3–025

Metoda de separare a lantanidelor și a actinidelor

O nouă metodă de separare rapidă, prin extracție lichid-lichid, a lantanidelor și a actinidelor trivalente a dat rezultate favorabile. Actinidele trivalente sînt extrase cu preferință dintr-o soluție de clorură de litiu concentrată, slab acidulată cu acid clorhidric, cu ajutorul tri-izo-octilaminei dizolvate în xilen sau într-un alt dizolvant. Ordinea descrescîndă a extractibilității este următoarea: americiu, curiu > toriu > europiu, prometiu > ceriu > ytriu, tuliu. S-au elaborat mai multe variante pentru separarea eficace a diferitelor elemente din aceste grupe.

05–3–026

Identificarea cantităților mici de detergenți

Identificarea substanței active din urme de detergenți se bazează pe faptul că aceștia dau o colorație cu vanilina și acidul sulfuric. Se întrebuințează soluții apoase (obținute eventual prin extracția substanței de analizat), de o concentrație de aproximativ 1%. Unei cantități de 0,5 ml soluție apoasă i se adaugă, într-o eprubetă, 0,5 ml dintr-o soluție apoasă saturată de vanilină, se agită și apoi se introduc în eprubetă, cu precauție, 2 ml H_2SO_4 conc., care avînd o greutate specifică mai mare se adună pe fundul eprubetei. La suprafața de contact a acidului sulfuric cu soluția apoasă se formează inele colorate, care pot da indicații asupra compoziției detergentului. Viteza de formare a inelului, culoarea și eventual fluorescența acestuia la lumina ultravioletă pot servi la recunoașterea detergenților. De exemplu, inele de culoare roșie puternică, care devin după un timp albastre, caracterizează detergenții polietoxilați. Prin compararea inelelor obținute pentru produse cunoscute se pot identifica, cu o oarecare aproximație, produse necunoscute.

Reacția de identificare poate fi efectuată și în prezența săpunului. În acest caz, săpunul se precipită în prealabil din soluție cu o soluție de $CaCl_2$ 2%, săpunul de calciu se elimină prin filtrare și filtratul obținut se întrebuințează la analiză. După această metodă se pot identifica cantități de 0,01—1 mg substanță activă.

05—3—027

Macromolecule

Cauciucuri sintetice obținute prin copolimerizarea etilenei cu propilena

Un cauciuc fără duble legături este mult mai rezistent la deteriorare și la îmbătrînire decît cauciucurile sintetice obișnuite în care prezența dublelor legături este necesară vulcanizării. În ultimii ani a fost obținută reticularea polimerilor pe bază de hidrocarburi saturate cu ajutorul peroxizilor organici, astfel încît există multiple posibilități pentru folosirea acestor cauciucuri.

Etilena poate fi ușor copolimerizată cu propilena, cu ajutorul catalizatorilor de tip Ziegler. Prin variația proporției între cele două componente, precum și prin variația greutății moleculare se pot obține copolimeri de la consistență semisolidă, pînă la semirigidă.

Copolimerii cu un conținut de 60—70% moli etilenă au o densitate de 0,87, o viscozitate Mooney (ML 4, 100°C) și o structură numai slab cristalină. Cauciucul etilen-propilenic poate fi vulcanizat, în condițiile cele mai bune, cu peroxid de dicumil singur sau cu adaos de sulf, sau cu un amestec din peroxid de dicumil, sulf, dioxim de chinonă și miniu. Vulcanizatele au o rezistență foarte bună la îmbătrînire, la intemperii și la deteriorare la temperatură normală și puțin ridicată. Ele sînt inerte din punct de vedere chimic, au o culoare deschisă și sînt rezistente la lumină și la uzură.

05—4—019

O nouă sinteză a eterilor și esterilor vinilici

Prin reacția divinil-mercurului cu fenolii-tioli sau acizii organici alifatici sau aromatici se formează eteri și esteri vinilici conform reacției:

$$R.COOH + Hg(CH_2=CH_2)_2 \rightarrow R.COOHg.CH=CH_2 + {+}CH_2=CH_2$$

$$R\cdot COOHg-CH=CH_2 \rightarrow R\cdot C(=O)-OCH_2=CH_2 + Hg$$

Randamentele variază între 40 și 90% la esteri și între 80 și 100% la eteri.

05—4—020

Fluorură de vinil

Fluorura de vinil se obține din acetilenă și acid fluorhidric și are proprietățile tipice ale alchenelor. Ea poate fi polimerizată sau copolimerizată cu alți monomeri vinilici. Datorită prezenței atomilor de fluor în moleculă, stabilitatea polimerilor sau a copolimerilor este mărită, rezistența la lumină este îmbunătățită și solubilitatea este mai redusă.

05—4—021

Noi monomeri

Bromura de trifluorvinil și bromura de trifluorbutenil sînt noi monomeri, care pot fi obținuți în cantități semiindustriale sau industriale. Bromura de trifluorvinil poate fi polimerizată sau telomerizată. Produsele care se formează sînt uleiuri vîscoase cu densitate mare (2,4) și stabile din punct de vedere chimic. Bromura de trifluorvinil este un gaz cu p.f. = −2...0°C. Dizolvată în tetrahidrofuran poate fi folosită la reacția Grignard.

Bromura de trifluorbutenil este un lichid incolor cu p.f. = 95°C. Ea poate fi folosită în mod similar cu bromura de trifluorvinil precum și la obținerea dienelor fluorurate.

05—4—022

Celuloză solubilă în alcalii

Prin reacția oxidului de etilenă cu celuloza, în proporție de circa 4%, în prezența unui catalizator peroxidic se formează un produs care se dizolvă în soluții apoase de NaOH 5% în proporție de 8—12% din produsul oxietilat și precipită la acidularea soluției. Noul produs poate servi la obținerea fibrelor asemănătoare viscozei și a foliilor de tip celofan.

05—4—023

Polimerizarea metacrilatului de metil cu ajutorul razelor γ

Metacrilatul de metil a fost polimerizat într-o instalație industrială, cu ajutorul razelor γ, provenite de la o sursă de cobalt-60. Instalația este complet automatizată și are o capacitate de producție de 600 t în primul an de funcționare și 1 800 t/an în stadiul final.

Avantajele principale ale procesului tehnologic sînt următoarele:

— polimerizarea are loc la temperatură joasă;

— polimerizarea se efectuează în absența catalizatorilor, deci fără amestec de substanțe străine;

— monomerii sensibili la temperaturi ridicate pot fi polimerizați mai ușor, fără efecte termice nefavorabile;

— reticularea polimerilor liniari poate fi realizată fără substanțe străine, numai cu ajutorul razelor γ;

— monomerii nereacționați pot fi recirculați.

În vasul de polimerizare, monomerul lichid amestecat cu pigmenți și eventual cu plastifianți se trimite într-o serpentină așezată în jurul sursei de raze γ, în poziție verticală. Viteza fluxului depinde de intensitatea radiației care este în domeniul de 200 000—300 000 r/h. Sursa și serpentina sînt izolate cu ajutorul unui zid din plumb sau din alt material nepenetrabil la raze γ. Monomerul iradiat se toarnă în forme, unde are loc polimerizarea datorită prezenței radicalilor liberi formați prin iradiere. Formele cu monomerul iradiat se încălzesc în baie de apă, pînă la completa polimerizare.

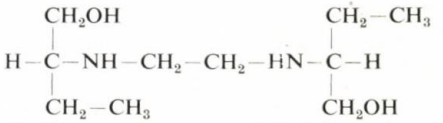
Metacrilatul de metil poate fi mult mai ușor polimerizat, cu ajutorul razelor γ, decît nitrilul acrilic sau stirenul.

05—4—024

Biochimie

Un nou compus antituberculotic

A fost sintetizat un nou compus antituberculotic stereospecific, care este de patru ori mai eficace decît streptomicina. Din punct de vedere chimic, compusul este (+)-2,2′-(etilendiimino)-di-*l*-butanol:



El poate fi obținut prin reacția dintre dicloretilenă cu un exces de (+)-2-aminobutanol, cu un randament de 42%, sau prin alchilarea reductivă a aminobutanolului cu glioxal și borhidrură de sodiu.

Izomerul dextro este de 16 ori mai activ decît cel mezo, iar izomerul levo nu este de loc activ.

Noul compus, care a fost denumit Ethambutol, inactiv contra microorganismelor gram-negative și gram-pozitive, precum și contra ciupercilor, este mai puțin toxic decît streptomicina sau nicotinhidrazida.

05—5—019

Un detergent natural

A fost descoperit un sulfolipid care se găsește în cloroplastele tuturor plantelor și microorganismelor în care are loc o fotosinteză.

Noul compus este, din punct de vedere chimic, 6-sulfo-6-desoxi-α-*D*-glucopiranosil-diglicerida unor acizi grași din seria C_{18}. Asemenea compuși nu au fost cunoscuți pînă în prezent în natură și legătura α-glicozidică este cu totul neobișnuită.

Se pare că sulfolipidul are un rol important de stabilizator în spațiile interfaciale între pigment și fazele proteinice ale lamelelor. Compusul este solubil în apă datorită grupei sulfonice și are proprietăți detergente.

Cristale pure de sulfolipid au fost obținute din frunze de *Alfalfa*; ele prezintă proprietăți identice cu produsul obținut prin sinteză.

05—5—020

RECENZII

Const. Gh. Macarovici : **Chimia generală.** Editura de stat didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1961.

Recent a apărut « Chimia generală » a prof. Const. Gh. Macarovici, care constituie ediţia a doua a manualului apărut în 1948. Ea este destinată studenţilor de la facultăţile nechimice, încadrîndu-se în planul de învăţămînt al acestor facultăţi.

La întocmirea cărţii s-a ţinut seamă de faptul că, în cadrul facultăţilor care nu pregătesc specialişti în chimie, studiul chimiei constituie o disciplină ajutătoare importantă pentru orice ramură a ştiinţelor naturii (biologie, agronomie, geologie, fizică, farmacie etc.) cît şi pentru orice alte ramuri de actualitate tehnică. Materialul expus cuprinde, pe lîngă capitole descriptive, elemente fundamentale de teorie modernă a chimiei fizice, a căror cunoaştere este necesară la tratarea cunoştinţelor obişnuite de chimie. Astfel, în prima parte a lucrării, intitulată « Legile generale ale chimiei şi structura atomului » autorul tratează într-o formă concisă — în afară de noţiunile fundamentale despre materie, substanţă, stări de agregare etc. — legile generale ale chimiei, legile gazelor şi teoria cinetică a gazelor, existenţa moleculelor şi determinarea greutăţilor moleculare şi atomice, clasificarea elementelor în sistemul periodic al lui Mendeleev, structura atomilor, structura nucleului atomic, structura moleculelor, noţiuni de termochimie, cinetica reacţiilor chimice, despre soluţii şi proprietăţile lor, teoria electroliţilor şi starea coloidă.

Partea a doua a cărţii cuprinde chimia anorganică. La începutul ei se descriu componenţii apei, adică hidrogenul şi oxigenul, cu combinaţiile acestuia — apa, apa grea şi apa oxigenată — dîndu-se, de asemenea, şi unele noţiuni despre oxizi şi peroxizi. În cadrul capitolului următor, « Componenţa aerului », sînt descrişi azotul şi gazele inerte. Urmează apoi studiul celorlalte elemente, studiu care — în linii mari — se face pe baza sistemului periodic. Cum, la gruparea elementelor, autorul nu ţine seamă de structura atomilor, ci de caracterul nemetalic, respectiv metalic, al elementului, sînt expuse mai întîi elementele cu caracter nemetalic şi apoi cele cu caracter metalic, după grupele din sistemul periodic. Nu credem însă că este just ca în cadrul capitolului « Carbon — siliciu » să fie descris şi borul (deşi în textul respectiv, la descrierea borului se arată că acesta face parte din grupa aluminiului). Descrierea elementelor din grupele secundare începe cu cele din grupa I secundară.

Partea a treia a cărţii cuprinde cunoştinţe de chimie organică şi noţiuni de chimie biologică, necesare studenţilor de la facultăţile de ştiinţe naturale, agronomie etc. pentru înţelegerea cursurilor ulterioare de fiziologia plantelor, fiziologia animalelor, biologie, biochimie etc. Întîi se tratează hidrocarburile alifatice şi aromatice, apoi funcţiunile simple şi mixte. În final sînt prezentate cîteva capitole speciale: alcaloizi, clase de compuşi importanţi din punct de vedere biologic (coloranţi sau pigmenţi naturali de importanţă biologică, substanţe proteinice, lipoide), catalizatori biologici (fermenţi, vitamine, hormoni).

În cadrul diferitelor capitole de chimie anorganică şi organică se atrage atenţia, atît cît este posibil, asupra surselor de materii prime din ţara noastră şi asupra principiilor de bază ale proceselor tehnologice aplicate.

Faţă de ediţia precedentă, « Chimia generală » apărută în 1961 prezintă substanţiale îmbunătăţiri. Ţinînd seamă de dezvoltarea vertiginoasă pe care a luat-o chimia în ultimii ani, de creşterea rolului industriei chimice în industria naţională în perioada construirii şi desăvîrşirii construcţiei socialismului în ţara noastră, autorul a introdus în noua ediţie o serie de completări, a modificat structura multor capitole şi a eliminat părţi de mai mică importanţă. Chiar succesiunea capitolelor a fost modificată.

Deşi destinată studenţilor facultăţilor nechimice, « Chimia generală » a prof. dr. Const. Gh. Macarovici poate fi consultată şi de profesorii şcolilor medii teoretice şi tehnice, cum şi de elevii acestor şcoli, care doresc să-şi completeze cunoştinţele dobîndite la orele de chimie.

J. Reichel : **Tehnologia coloranţilor antrachinonici.** Editura Academiei R.P.R., Bucureşti, 1961.

Apariţia acestei lucrări este deosebit de importantă avînd în vedere sarcinile care stau în faţa industriei noastre: de a furniza produse de înaltă calitate şi de a trece la o valorificare superioară a resurselor naturale. Coloranţii antrachinonici sînt prin excelenţă produse cu însuşiri tinctoriale superioare şi valorificarea unor resurse existente, ca gudronul de huilă şi materiile petrochimice va permite fabricarea lor în ţară.

Lucrarea, scrisă la un nivel tehnico-ştiinţific superior, se adresează studenţilor de specialitate, chimiştilor, inginerilor chimişti şi cercetătorilor din institute şi uzine.

Autorul prezintă în mod sistematic principiile tehnologice de bază din domeniul coloranţilor antrachinonici şi policiclocetonici, cu interpretarea teoretică a problemelor la un înalt nivel, expunerea principiilor tehnologice legată de exemplificări cu procese detaliat tratate, scoaterea în evidenţă a aspectelor şi posibilităţilor economice în legătură cu materiile prime şi produsele intermediare menţionate.

Lucrarea conţine 28 de capitole. Primele capitole cuprind resursele de bază necesare producerii coloranţilor antrachinonici şi policiclocetonici. În continuare sînt descrise sintezele antrachinonei şi derivaţilor ei prin condensarea anhidridei ftalice, în reacţii de tip Friedel-Crafts, cu diferiţi compuşi aromatici. După ce se tratează în general, într-un capitol separat, despre caracterul optic şi tinctorial al coloranţilor antrachinonici şi se schiţează o clasificare sistematică a acestor coloranţi în grupe principale, în capitolele următoare se tratează aceste grupe în mod amănunţit. După prezentarea coloranţilor antrachinonici de dispersie, alizarinici şi antrachinonici acizi, urmează un capitol special care tratează despre cada coloranţilor antrachinonici. Datorită faptului că aproximativ peste 35% din cantitatea totală de coloranţi consumaţi fac parte din seriile coloranţilor antrachinonici şi policiclocetonici de cadă, în lucrare s-a acordat o atenţie deosebită capitolelor care tratează acest domeniu. Trebuie amintit, de asemenea, că înainte de tratarea grupei coloranţilor dibenzantronici s-a rezervat un capitol despre benzantronă, produs intermediar de bază în tehnologia coloranţilor policiclocetonici. Ultimul capitol al cărţii se referă la coloranţii de cadă solubilizaţi.

Fiecare capitol al lucrării este însoţit de referinţe bibliografice generale, indicînd publicaţii de dată recentă, şi de referinţe speciale formate din brevete. Denumirile coloranţilor sînt cele indicate în literatura de specialitate, iar pentru fiecare colorant se dă şi numărul din « Colour Index ».

Prezentarea grafică a cărţii s-a realizat în condiţii ireproşabile: formulele sînt redate foarte atractiv, iar schemele sînt îngrijit executate.

Deoarece în etapa actuală urmează a se pune problema producerii antrachinonei şi derivaţilor ei de către industria noastră chimică, lucrarea prezentată este deosebit de utilă şi binevenită.

D. Purdela şi R. Vîlceanu

Studii şi cercetări de chimie, nr. 3, 1961, Academia Republicii Populare Romîne.

Ca şi în alte numere ale revistei « Studii şi cercetări de chimie », în nr. 3/1961 se publică o serie de comunicări deosebit de interesante. Astfel, acad. I. G. Murgulescu şi C. Volanski prezintă un studiu spectrofotometric al sărurilor topite, ocupîndu-se în mod particular de absorbţia sistemului bicromat-cromat de potasiu.

Autorii conchid că azotatul de potasiu poate fi folosit ca dizolvant pentru determinările spectrofotometrice în ultraviolet, dacă se lucrează în stratul obţinut prin ascensiunea capilară între plăci de cuarţ. De asemenea, s-a demonstrat că bicromatul de potasiu în topitura de azotat de potasiu trece în cromat.

Ocupîndu-se de tensiunea de vapori și de activitatea termodinamică a amestecurilor de săruri topite, acad. I. G. Murgulescu și L. Marta determină, din măsurători de tensiuni de vapori, activitățile și coeficienții de activitate ai $PbBr_2$ din amestecul de săruri topite $PbBr_2 + KBr$.

În ciclul «Cercetări în seria ciclobutanului», acad. C. D. Nenițescu și colaboratorii săi se ocupă de aducți ai benzociclodienei cu unele diene ciclice.

E. Angelescu și G. Popescu se ocupă de comportarea viscozimetrică a soluțiilor crezolate ale unui săpun cu o catenă hidrocarbonată mai scurtă — lauratul de sodiu — în prezență de crezoli și naftoli. Autorii demonstrează faptul că lungimea catenei are rolul cel mai important în apariția maximului de viscozitate, întrucît influențează caracterul liofil al săpunului și, prin urmare, probabilitatea de formare a miceliilor coloidale. Se verifică interdependența viscozitate-temperatură.

În studiul «Efecte inductive și sterice în hidroliza alcalină a cîtorva acetonitrili substituiți», E. Angelescu și colaboratorii săi demonstrează că viteza hidrolizei satisface ecuația reacțiilor bimoleculare și constanta de viteză scade cu greutatea moleculară a nitrilului.

Tot în ciclul «Cercetări asupra hidrolizei nitrililor», E. Angelescu și colaboratorii publică studiile: «Hidroliza alcalină a unor tetrahidronaftilacetonitrili» și «Studiul comparativ al hidrolizei alcaline a unor nitrili și a amidelor corespunzătoare».

P. Spacu și colaboratorii săi publică rezultatele cercetărilor cu privire la comportarea în soluție a halogenosmiaților de tipul Me_2^1 [OsX_6] în care Me_2^1 = K, iar X = Cl, Br, J, față de diferite amine complexe și unele baze organice. Se aduce o contribuție și la lămurirea constituției combinate complexe pe care o formează osmiul cu tioureea.

G. Ghimicescu și C. Musteață comunică o nouă micrometodă pentru determinarea valorii calorice a alimentelor și rațiilor alimentare.

În ciclul «Sinteze de coloranți din seria 1,4-benzochinonică» I. Reichel și A. Balint fac o prezentare a reacției cloranilului cu acidul 2,5-aminonaftol-7-sulfonic, a ciclizării oxidative și sulfurizante a produsului diarilaminat, precum și a coloranților dioxazinici-disazoici și ditiozinici-disazoici disulfonați.

M. Hlevca studiază combinațiile complexe ale unor tiocianați și halogenuri metalice cu hidrazida acidului izonicotinic.

E. Ruckenstein publică materiale cu o serie de contribuții personale la lămurirea discordanței care există între datele teoretice și cele practice în ce privește transferul de masă în cazul rectificării.

Ullmann — Enciclopedia tehno-chimică. (Ullmann — Encyklopädie der technischen Chemie), vol. 12, ediția a III-a.

Capitolul întîi al lucrării tratează despre dizolvanți. Sînt expuse la început noțiunile de solubilitate, forțe de atracție moleculară, soluții, soluții conținînd electroliți, alegerea dizolvanților, analize, purificarea și recuperarea dizolvanților.

Dizolvanții sînt clasificați în două grupe: dizolvanți minerali și dizolvanți organici. Grupa dizolvanților minerali cuprinde: anhidridele carbonică și sulfurică, oxizi ai metalelor, compuși halogenați, halogenați și oxihalogenați, acizi, halogenuri metalice și apa. În ceea ce privește dizolvanții organici, enciclopedia se referă la: hidrocarburi alifatice, terpene, hidrocarburi aromatice și hidroaromatice, halogenuri alifatice și aromatice, alcooli, cetone, esteri, glicoli și derivați, eteri, acetali, dizolvanți speciali. Sînt trecute în revistă: puterea dizolvanților și principalele întrebuințări ale fiecărui dizolvant.

Capitolul următor se ocupă de generalitățile privind sudura.

În ceea ce privește separarea gazelor din aer, sînt trecute în revistă procedee de laborator și industriale de lichefiere, distilare și fracționare, după ce în prealabil se face o expunere a termodinamicii procesului respectiv.

Descrierea magneziului, aliajelor și combinațiilor sale ocupă 59 de pagini ale enciclopediei. Sînt studiate proprietățile metalului, starea naturală, prepararea electrochimică, prepararea prin reducerea termică a compușilor, analizele și întrebuințările practice ale magneziului și compușilor săi. Se acordă o atenție deosebită aliajelor magneziului. Dintre compușii magneziului se analizează în mod special cel mai important, și anume oxidul de magneziu.

În continuare, sînt prezentate substanțele magnetice. În capitolul privind macromoleculele atrage în mod special atenția prezentarea acizilor maleic și malonic, primul pentru prepararea rășinilor maleice și a poliesterilor, cel de-al doilea pentru aplicațiile sale în industria medicamentelor.

Urmează descrierea manganului, manganinei, melaminei și mercaptanilor.

Compușii organo-metalici sînt analizați pe larg. Aici sînt trecuți în revistă compușii cu legătură σ, combinații ale metalelor alcaline, ale magneziului, zincului, cadmiului, mercurului, aluminiului, staniului și arsenului.

Proprietățile chimice și sinteza alcoolului metilic ocupă, de asemenea, un capitol. Sînt prezentate cele mai recente progrese în ceea ce privește metilamina.

După ce se expun unele probleme de microbiologie și microscopie, enciclopedia se ocupă pe larg de acizii lactici și de chimia și prelucrarea laptelui.

Fibrelor minerale li se acordă o atenție deosebită, datorită dezvoltării fibrelor de sticlă cerute de fabricarea materialelor plastice stratificate. Se face, de asemenea, o descriere amănunțită a molibdenului care a devenit indispensabil în metalurgia nobilă.

Dintre ultimele aplicații ale naftalinei și derivaților ei sînt descrise: negrul de fum, prepararea de hormoni, dizolvanți, sicativi, agenți activi de suprafață, agenți de flotație, insecticide și coloranți.

Ultimele capitole ale enciclopediei tratează despre: sodiu, nichel, nitril, nitroaniline, nitrotoluidine, nitrobenzen, toluen, xilen, nitrocelulză, nitroclorbenzen.

Față de ediția a II-a a volumului 12 al enciclopediei tehno-chimice Ullmann, actuala ediție este revizuită și completată în lumina ultimelor realizări din domeniile respective de activitate.

J. Bares, C. Cerny, V. Fried, J. Pick: **Colecție de probleme de chimie fizică,** Institutul de chimie tehnologică, Praga.

Cartea este traducerea în limba engleză a ediției a doua din limba cehă și a apărut în 1961 în editura Pergamon Press, Oxford — London — New York — Paris. Conține 550 pagini de probleme rezolvate, colectate și alese pe capitole din manuale și reviste cercetate pînă în anul 1956. De asemenea, manualul mai conține 48 pagini de tabele ajutătoare pentru rezolvarea problemelor.

Lucrarea prezintă probleme din 11 capitole de chimie fizică, un capitol de probleme de electrochimie, un capitol pentru fenomene de suprafață și coloidale, precum și un capitol pentru proprietăți de structură moleculară și proprietăți fizice. Aceste capitole sînt tratate mai rar în culegerile de probleme apărute pînă în prezent sau sînt tratate în manuale separate. La începutul fiecărui capitol de probleme se prezintă descrierea sumară a fenomenului respectiv.

Importanța culegerii constă, pe lîngă completarea de probleme clasice cu altele apărute pînă în 1956, și în tratarea clară a rezolvărilor cît și în corelarea de rezolvare între toate capitolele de chimie fizică, evidențiind baza unitară a acestei discipline.

Noua culegere de probleme este deosebit de utilă atît tehnologilor, inginerilor, chimiștilor și fizicienilor din toate industriile prelucrătoare, cît și acelora care lucrează în ramuri în care se aplică chimia fizică.

W. T. Elwell și Y. A. F. Gidley: **Atomic-absorbtion Spectrophotometrie** (Spectrofotometrie atomică de absorbție). Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1961.

Prezența impurităților de ordinul a p.p.m. în anumite materiale a devenit o problemă de interes crescînd în ultimii ani. Acest interes este legat în mare parte de cunoașterea importanței pe care o au constituenții-urme în metalurgie, avînd în vedere că în multe cazuri aceștia sînt nedoriți. În special în ingineria nucleară, exigențele de puritate cerute materialelor de construcție sînt deosebit de mari. Și în agricultură sau biologie determinarea constituenților-urme are o importanță crescîndă.

În ultimele două decenii domeniul anorganic al chimiei analitice s-a dezvoltat rapid, incluzînd dezvoltarea metodelor optice și a spectrometrelor pentru determinarea densității optice a soluțiilor colorate la lungimi de undă strict limitate. Din ce în ce s-au extins metodele instrumentale, ca spectrometria de emisie, fluorescența de raze X etc.

Spectrofotometria atomică de absorbție este o tehnică analitică nouă, cu multe aplicații, în special cînd trebuie să se determine urme de anumite metale. Cartea lui W. T. Elwell și Y. A. F. Gidley despre spectrofotometria atomică de absorbție, apărută recent în

seria internaţională a monografiilor de chimie analitică (International series of monography on analytical chemistry), a reuşit într-un număr limitat de pagini să aducă la cunoştinţa cititorului dezvoltările în acele domenii ale analizei în care spectrofotometria atomică de absorbţie are aplicaţii sau le va avea într-un viitor apropiat. Totodată s-a dat atenţia cuvenită tehnicii de lucru. Astfel, în prima jumătate a cărţii a fost tratată, concis, teoria spectrelor şi descrisă aparatura necesară spectrofotometriei atomice de absorbţie.

Interesant este prezentat capitolul de consideraţii generale, în care se compară spectrofotometria atomică de absorbţie cu fotometria de flacără şi cu alte metode. În a doua jumătate a cărţii sînt date indicaţii pentru determinarea zincului, plumbului şi magneziului, apoi, mai sumare, pentru determinarea manganului, fierului, calciului, sodiului, potasiului, cuprului, cadmiului etc. Cei interesaţi îşi pot completa cunoştinţele consultînd bibliografia care se referă la lucrările din acest domeniu publicate pînă în anul 1961.

M. Hudlický: **Chemistry of organic fluorine compounds** (Chimia compuşilor organici ai fluorului) Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1961.

Recent a apărut în limba engleză cartea lui M. Hudlický despre chimia compuşilor organici ai fluorului, după ediţia în limba cehă apărută la Praga, cu trei ani în urmă.

Dezvoltarea rapidă înregistrată în ultimii ani de chimia compuşilor organici ai fluorului a impus o revizuire minuţioasă a textului înainte de a fi tradus. Astfel, deşi structura lucrării a rămas aceeaşi, autorul a introdus circa 300 referinţe, pînă la sfîrşitul anului 1959, pentru a ţine pasul cu progresele ştiinţei şi tehnicii. În modul acesta, cartea dă o imagine concisă şi completă a stadiului actual al chimiei compuşilor organici ai fluorului, priviţi prin prisma unui punct de vedere clar şi critic al autorului.

Ca structură, cartea cuprinde următoarele capitole mari: introducere; aparatură şi materiale; agenţi de fluorurare; metode de introducere a fluorului în compuşii organici, prepararea compuşilor organici ai fluorului; reacţiile compuşilor organici ai fluorului; compuşi cu fluor ca reactivi organici; proprietăţile compuşilor organici ai fluorului; analiza fluorurilor organice; aplicaţiile practice ale compuşilor organici ai fluorului.

Spre deosebire de modul obişnuit de descriere a preparării compuşilor organici ai fluorului, autorul face o diferenţiere între metodele prin care fluorul este introdus în moleculele compuşilor organici şi acele reacţii la care iau parte compuşi conţinînd fluor. Proprietăţile chimice ale compuşilor organici cu fluor sînt clasificate după sistemul obişnuit al reacţiilor compuşilor organici: reducerea, oxidarea, halogenarea etc. În metodele de preparare şi reacţiile compuşilor organici ai fluorului sînt incluse toate descoperirile moderne importante. Deosebit interes prezintă capitolul referitor la reacţiile compuşilor fluoruraţi, cum şi cel referitor la compuşii fluoruraţi ca reactivi chimici.

În carte sînt cuprinse şi toate datele şi cunoştinţele necesare pentru conducerea lucrărilor de laborator din acest domeniu.

De remarcat este bogata bibliografie de la sfîrşitul lucrării (care cuprinde 1 105 referinţe), cum şi indexul de formule alcătuit după formulele empirice ale compuşilor (cu referiri la capitolele în care se menţionează compuşii respectivi).

Tabele de calcul în chimia analitică, traducere din limba maghiară după ediţia a II-a, Editura tehnică, Bucureşti, 1961.

Apariţia lucrării «Tabele de calcul în chimia analitică» umple un gol de mult resimţit în literatura noastră de specialitate. Cartea a fost tradusă după ediţia a doua a lucrării elaborate de un colectiv de chimişti maghiari sub coordonarea acad. prof. dr. L. Erdey. Ea cuprinde tabele şi date rezumative necesare în chimia analitică. Materialul a fost grupat în nouă capitole mari: date şi constante fizice; date şi constante chimice; analiza calitativă; analiza cantitativă; analiza gravimetrică, analiza volumetrică; analiza gazelor; date electrochimice; calcule speciale.

Autorii au căutat ca din vastul material existent în literatură să aleagă datele cele mai necesare nu numai pentru analizele clasice, ci, pe cît posibil, şi pentru cele moderne. Astfel, în primul capitol — date şi constante fizice — sînt indicate datele necesare pentru lucrările analitice efectuate cu izotopi radioactivi, cum şi principalele date necesare în analiza spectrală. Constantele de stabilitate ale complecşilor ocupă o parte importantă din capitolul referitor la date şi constante chimice, după cum în capitolul «Analiza volumetrică» se dau în mod detaliat indicatorii moderni folosiţi în analiza volumetrică şi caracteristicile lor cele mai importante etc.

Lucrarea poate fi folosită în laboratoarele de chimie analitică şi de cercetări teoretice şi tehnologice, conţinînd un material necesar în determinările curente de laborator.

M. A. Jarkova, E. A. Resiolova, G. I. Kudriavţev, V. S. Klimenkov. **Copolimerizarea acrilonitrilului cu 2-metil-5-vinilpiridina în soluţie apoasă de rodanură de sodiu.** În: Himiceskie volokna, nr. 5/1961, p. 13—17.

Studiul proceselor de copolimerizare a acrilonitrilului în soluţii apoase de rodanură de sodiu prezintă o deosebită importanţă, deoarece prin acest procedeu se realizează concomitent polimerizarea şi obţinerea directă a soluţiilor pentru filare.

Studiind copolimerizarea acrilonitrilului cu 2-metil-5-vinilpiridina într-o soluţie concentrată de rodanură de sodiu, autorii au stabilit că parametrul cel mai important al acestui proces este *p*H-ul mediului, viteza de copolimerizare în soluţii alcaline fiind mai mare decît în cele acide.

S-a stabilit, de asemenea, influenţa unei serii de factori: cantităţile de iniţiatori şi de regulator, temperatura, *p*H-ul mediului şi cantităţile celui de-al doilea component asupra viscozităţii specifice şi vitezei de polimerizare.

L. V. Şokolova şi colab.: **Obţinerea Δ^1-dehidrocortizonului din acetat de dihidrocortizon.** În: Mediţînskaia promîşlennost, nr. 6/1961, p. 15.

A fost realizată sinteza acetatului de Δ^1-dehidrocortizon şi Δ^1-dihidrocortizon prin bromurarea acetatului de 4-bromdihidrocortizon cu dioxandibromură în prezenţă de acizi minerali sau sulfoacizi aromatici, urmată de dehidrobromurare în prezenţă de săruri de litiu în dimetilformamidă sau piridină. Saponificarea acetatului de Δ^1-dehidrocortizon a fost efectuată cu acizi minerali sau cu o tulpină de *Bacillus megatherium*. Randamentul este de 50% din teoretic.

L. F. Iahontova şi colab.: **Obţinerea sulfatului de streptomicină de o puritate înaltă cu ajutorul cationiţilor carboxilici.** În: Mediţinskaia promîşlennost, nr. 6/1961, p. 32.

Pentru obţinerea unui sulfat de streptomicină de puritate farmaceutică şi a scurtării fluxului tehnologic, autorii studiază procesul de îndepărtare a impurităţilor organice şi minerale care se sorb concomitent cu streptomicina. Metoda constă în alegerea unui cationit carboxilic corespunzător şi stabilirea parametrilor optimi pentru îndepărtarea impurităţilor.

V. V. Korşak, L. S. Fedorova, G. S. Kolesnikov: **Sinteza poliarilenalchililor XII. Policondensarea 1,2-dicloretanului cu brombenzen.** În: Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 11/1961, p. 1650—1654.

Procesul de policondensare a dicloretanului cu brombenzen a fost studiat în prezenţa clorurii de aluminiu, stabilindu-se legile generale după care are loc acest proces.

Unul dintre factorii principali, care are o influenţă majoră asupra acestei policondensări, este raportul dintre halogenbenzenul şi 1,2-dicloretan, fapt stabilit anterior de către autori cu ocazia studiului policondensării clor- şi fluorbenzenului cu 1,2-dicloretanul.

Policondensarea dicloretanului cu brombenzen se caracterizează prin fenomenul de migrare a bromului în timpul procesului, astfel încît se obţine un polifenilenetil halogen substituit neomogen.

A. B. Lupin: **Metodica studierii proceselor reducătoare în strat fluidizat.** *Izvestia vîsşih ucebnîh zavedenii. Ţvetnaia metalurghia, nr. 6/1961, pag. 85—91.*

Studierea proceselor de reducere în strat fluidizat prezintă o deosebită importanţă pentru metalurgia neferoasă. Pentru urmărirea desfăşurării unor astfel de procese în laborator a fost construită o aparatură de cuarţ adecvată. Reducerea s-a făcut cu CO. Gazele evacuate din reactor s-au analizat prin metoda conductometrică. Metoda propusă este universală, permiţînd cercetarea diferitelor materiale în regimuri de fluidizare variate (strat fix, fluidizare normală, fluidizare turbulentă).

I. N. Piskunov: **Despre unele caracteristici ale oxidării sulfurii de fier.** *Izvestia vîsşih*

ucebnih zavedenii. Tvetnaia metalurghia, nr. 6/1961, pag. 48—57.

Oxidarea sulfurii de fier constituie un proces complex dependent de o serie de factori. Procesul propriu-zis poate fi considerat cuprinzînd două etape: perioada de inducţie, caracterizată printr-un anumit grad de penetraţie al reacţiei în interiorul fiecărei particule de sulfură de fier şi o perioadă următoare, de propagare a procesului către interiorul particulelor, caracterizată prin apariţia unor fenomene autocatalitice. Au fost formulate expresiile matematice ale desfăşurării procesului de oxidare a sulfurii de fier.

R. G. Patz: **Utilizarea polarografiei în curent alternativ pentru determinarea cadmiului şi taliului în produsele metalurgiei neferoase.** *Zavodskaia laboratoria, nr. 1/1962, pag. 18—20.*

Cu ajutorul polarografului pentru curent alternativ se pot determina miimi şi zecimi de miimi de procente de cadmiu şi taliu. Eroarea relativă este de 15—20%. Determinarea cadmiului se face într-o soluţie de fond de sulfat sau sulfat-clorură, cea a taliului într-o soluţie amoniacală de sulfat sau de acid fosforic. Metoda propusă permite o reducere considerabilă a duratei determinării.

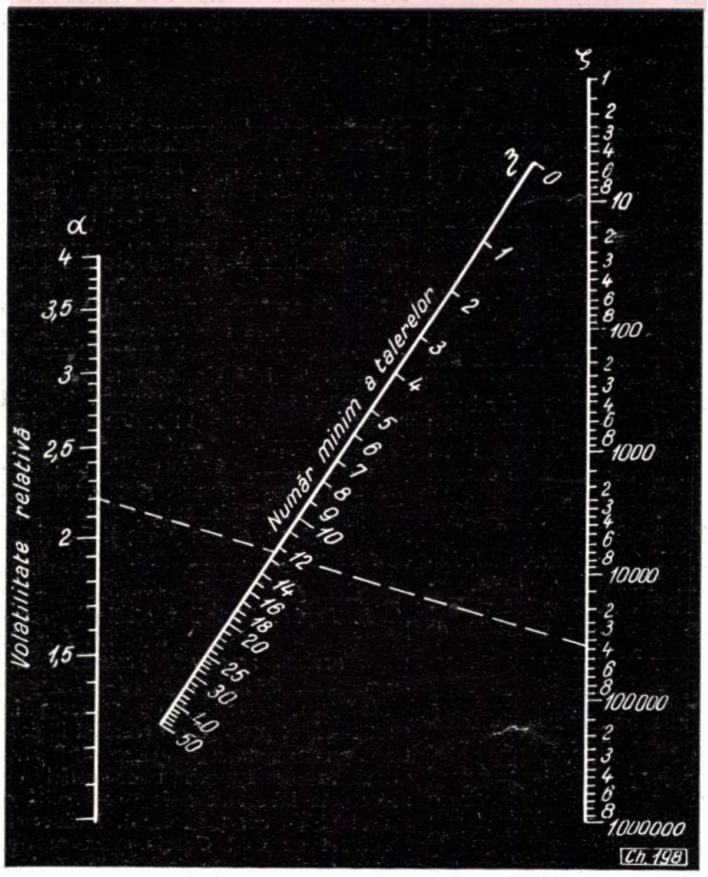
L. M. Ghindin, P. I. Bobikov, E. F. Couba: **Extragerea metalelor platinice cu amine.** *Izvestia sibirskovo otdelenia Akademii Nauk SSSR, nr. 10/1961, pag. 84—91.*

S-a cercetat extragerea metalelor din grupa platinei cu unele fracţiuni ale aminelor industriale (primare) şi, de asemenea, cu triamilamină. S-a stabilit că în anumite condiţii, extragerea are loc conform mecanismului de schimb. Prin metoda studiată se poate efectua separarea metalelor platinice de fier şi a unor metale neferoase cît şi separarea între ele a metalelor din grupa platinei.

Nomograma

pentru stabilirea numărului minim al talerelor pentru un reflux maxim posibil la amestecuri binare ideale

A. I. V. Underwood



p_1, p_2 sînt tensiunile de vapori ale componenţilor;

X_D, Y_D — cantităţile componenţilor aflate în distilat;

X_R, Y_R — cantităţile componenţilor aflate în reziduu;

$\alpha = \frac{p_1}{p_2}$ volatilitatea relativă.

Fracţia raporturilor ambilor componenţi, atît în distilat cît şi în reziduu:

$$\xi = \frac{\frac{X_D}{Y_D}}{\frac{X_R}{Y_R}}.$$

Nomograma are scările α, ξ şi η pentru: volatilitatea relativă, fracţia raporturilor de cantităţi a componenţilor în distilat şi în reziduu şi numărul minim al talerelor.

Folosirea nomogramei:

Valoarea volatilităţii găsită pe scara α se uneşte cu valoarea fracţiei ξ pe scara ξ şi punctul de intersecţie a razei de unire a celor două puncte cu scara η dă numărul talerelor, minim pentru cazul respectiv.

Exemplu:

Amestec de hexan, heptan etc.

Volatilitatea relativă a componenţilor $\alpha = 2{,}22$.

Raportul cantităţilor componenţilor în distilat:

$$\frac{X_D}{Y_D} = 113{,}2.$$

Raportul cantităţilor componenţilor în reziduu:

$$\frac{X_R}{Y_R} = 0{,}00288.$$

Deci $$\xi = \frac{\frac{X_D}{Y_D}}{\frac{X_R}{Y_R}} = \frac{113{,}2}{0{,}00288} = 39\,300.$$

Se uneşte punctul 2,22 pe scara α printr-o rază cu punctul 39 300 pe scara ξ şi se citeşte pe scara η la punctul de întretăiere numărul minim al talerelor $n = 12{,}3$.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria: str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc le sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie". Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti, R.P.R.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1863

uzinele chimice

9 MAI

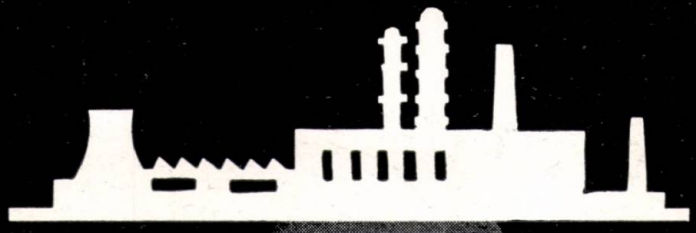
SĂRURI BORICE • SĂRURI MERCURICE
SĂRURI GALVANICE

SĂRURI DE TRATAMENTE TERMICE
SĂRURI DE BARIU

INSECTICIDE PRAFURI
INSECTICIDE LICHIDE

IERBICIDE FUNGICIDE
RATICIDE

ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE



ARGON

Pentru corpuri de iluminat
Puritate 98%
Pentru sudură în atmosferă inertă
Puritate 99,2%

IERBICID 2—4 D

— Ierbicid selectiv pentru păioase, porumb și unele legume
— Stimulator în cultura tomatelor

BUCUREȘTI
BD. ION ȘULEA Nr. 246 BIS
TELEFON: 21.20.80

Produse chimice

Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă
Oxid de zinc calitatea I
Bioxid de staniu
Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y.Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii pentru locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83%, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine cu abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
Stereotip — aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizat pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria construcțiilor de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire

INGINERI ȘI TEHNICIENI

ABONAȚI-VĂ PE ANUL 1962

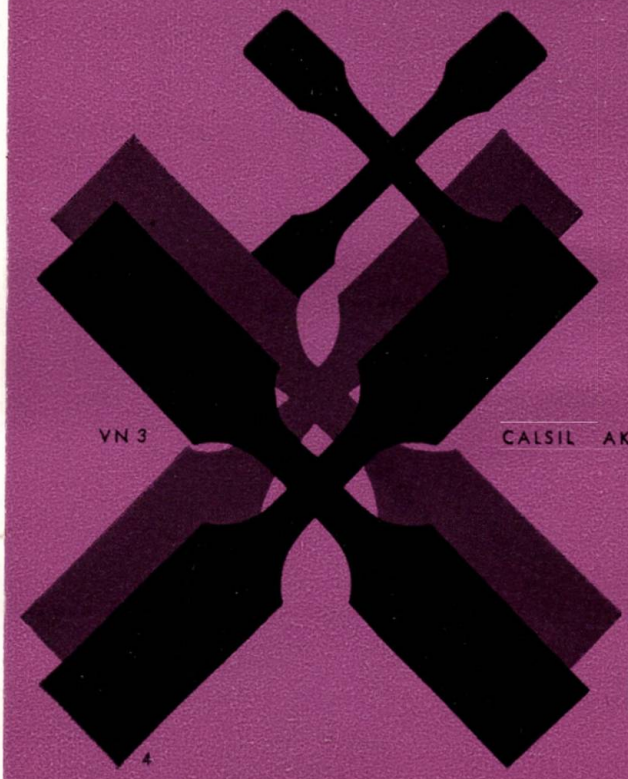
la revistele tehnice de specialitate, elaborate de Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor în colaborare cu departamentele economice de resort. Revistele contribuie la ridicarea nivelului pregătirii profesionale a cadrelor tehnice din producție, învățământ, cercetare și proiectare prin publicarea de articole și note privind ultimele realizări obținute în științele tehnice din țară și străinătate.

★

Costul unui abonament anual pentru ingineri și tehnicieni: Metalurgia și Construcția de Mașini 48 lei; celelalte reviste 30 lei; Gazeta « Tehnica Nouă » 26 lei; pentru biblioteci, instituții, cabinete tehnice etc. 100 lei la oricare revistă și 26 lei la gazeta « Tehnica Nouă ». Plata se face prin cont virament nr. 070124 B.R.P.R. Filiala « 30 Decembrie » sau la casieria noastră, București, str. Ion Ghica nr. 3, et. I, Raionul T. Vladimirescu

Apar:

AUTOMATICA ȘI ELECTRONICA
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UȘOARĂ
METALURGIA ȘI CONSTRUCȚIA DE MAȘINI
PETROL ȘI GAZE
REVISTA DE CHIMIE
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse animale
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
produse vegetale
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAȚII
GAZETA « TEHNICA NOUĂ »

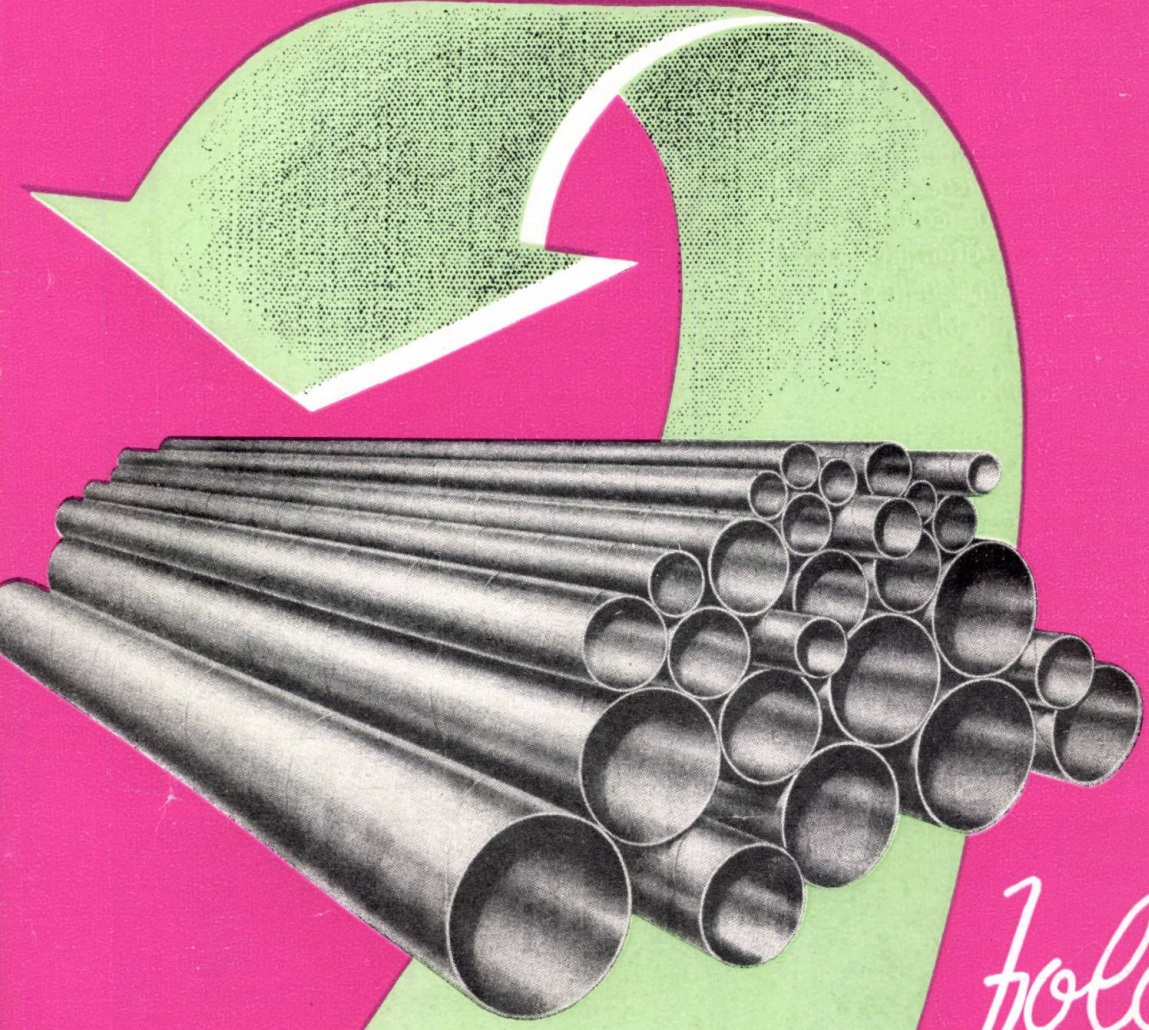


materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN 3 CALSIL AKTIVATOR R TEG AS 7 DUROSIL

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

pentru fosfatare



folosiți

FOSFATOL

produs de

OROSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

UZINELE DE INGRĂȘĂMINTE CHIMICE

PETRU PONI

UZINA DE
SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NAVODARI

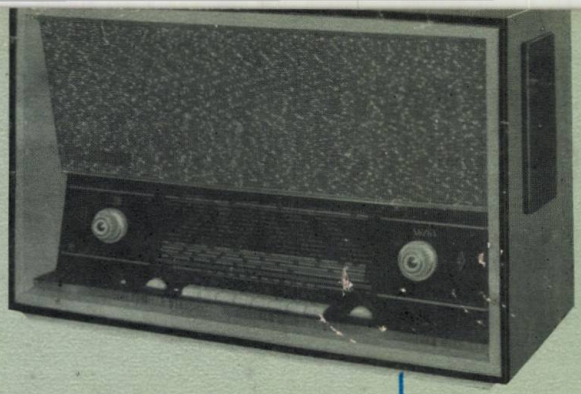
produce

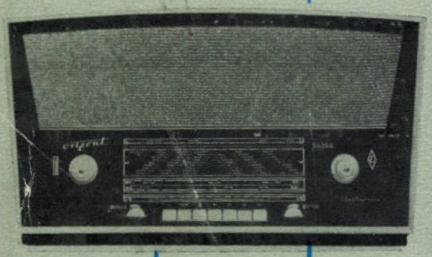
Pentru agricultură:

Superfosfat simplu
Superfosfat granulat

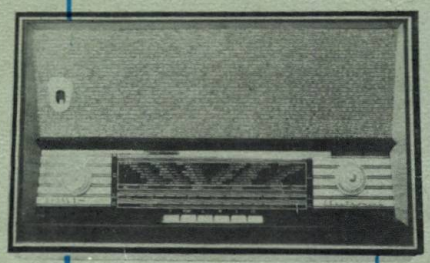
Pentru industrie:

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic





Electronica



SELECT

3 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 3 clape; 3 game de undă; indicator optic de acord; 1 difuzor circular de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 520 × 350 × 260 mm; greutate: 9 kg.

MODERN

6 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de u sistem claviatură cu 8 clape; 6 game de unde; indica optic de acord; 4 difuzoare eliptice de 1 VA; 2 reglaje de şi registru cu 3 poziţii; antenă de ferită; tensiuni de alim tare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 725×440×295 m greutate: 22 kg.

ORIZONT

5 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 7 clape; 5 game de unde; 2 reglaje de ton, permiţînd reglarea tonurilor joase şi a celor înalte; indicator optic de acord; 2 difuzoare circulare de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 690 × 420 × 310 mm; greutate: 18 kg.

CARMEN 2

3 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 4 clape; 3 game de unde; indicator optic de acord; 1 difuzor eliptic de 1 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 350 × 240 × 175 mm; greutate: 4,5 kg.

TOMIS

5 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 6 clape; 4 game de unde; indicator optic ce acord; 2 difuzoare circulare de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V, 220 V; dimensiuni: 630 × 370 × 290 mm; greutate: 15 kg.

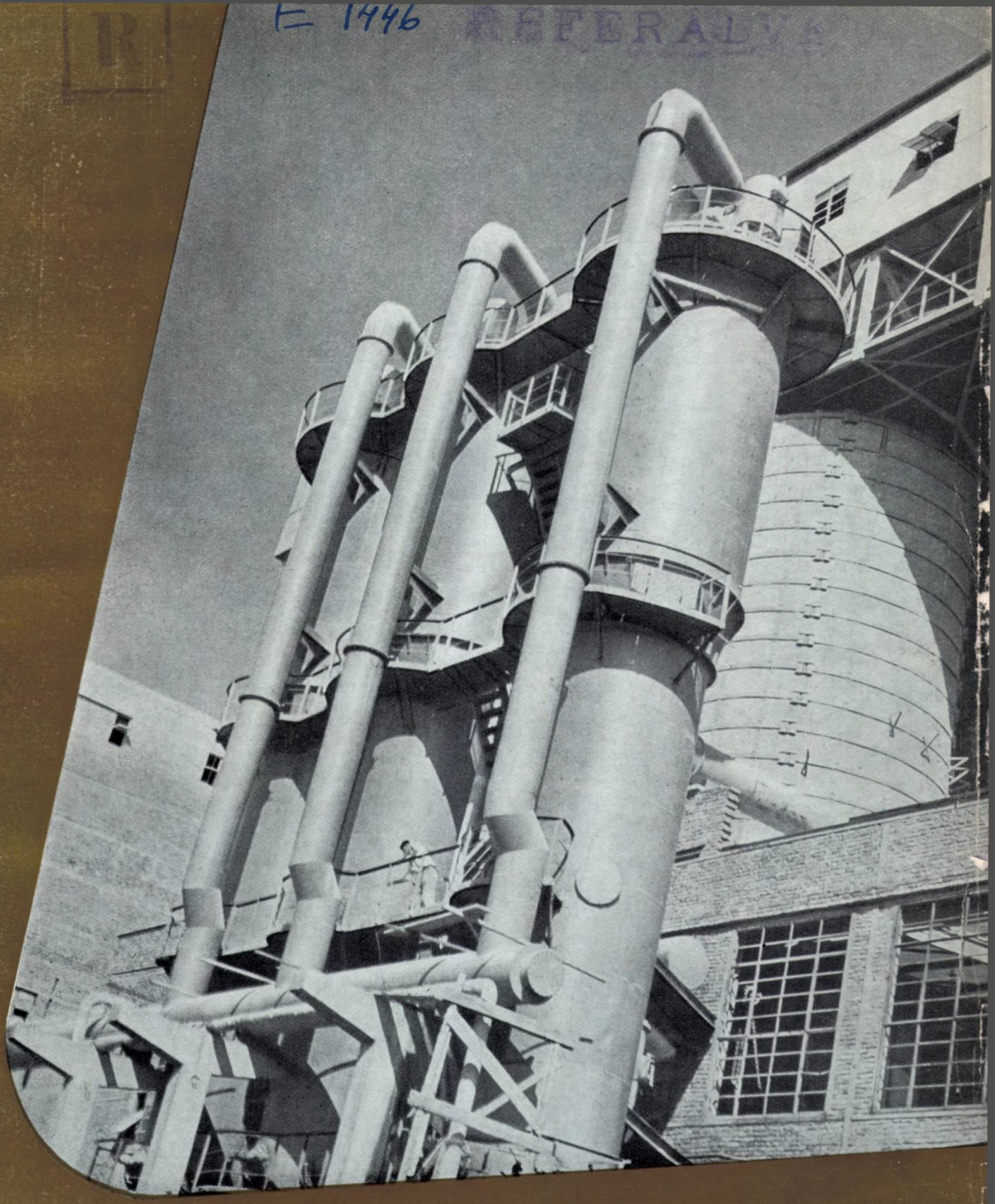
DARCLÉE

5 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de sistem claviatură cu 6 clape; 4 game de unde; indi optic de acord; 2 difuzoare circulare de 2,5 VA; ter de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; picup Supra cu 4 viteze şi doză de cristal piezoelectric; dimens 645 × 450 × 350 mm; greutate: 20 kg.

ÎNTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT PENTRU PIESE ŞI APARATE DE RADIO, TELEVIZOARE ŞI ELECTRONICĂ INDUSTRIALĂ

E 1446

6



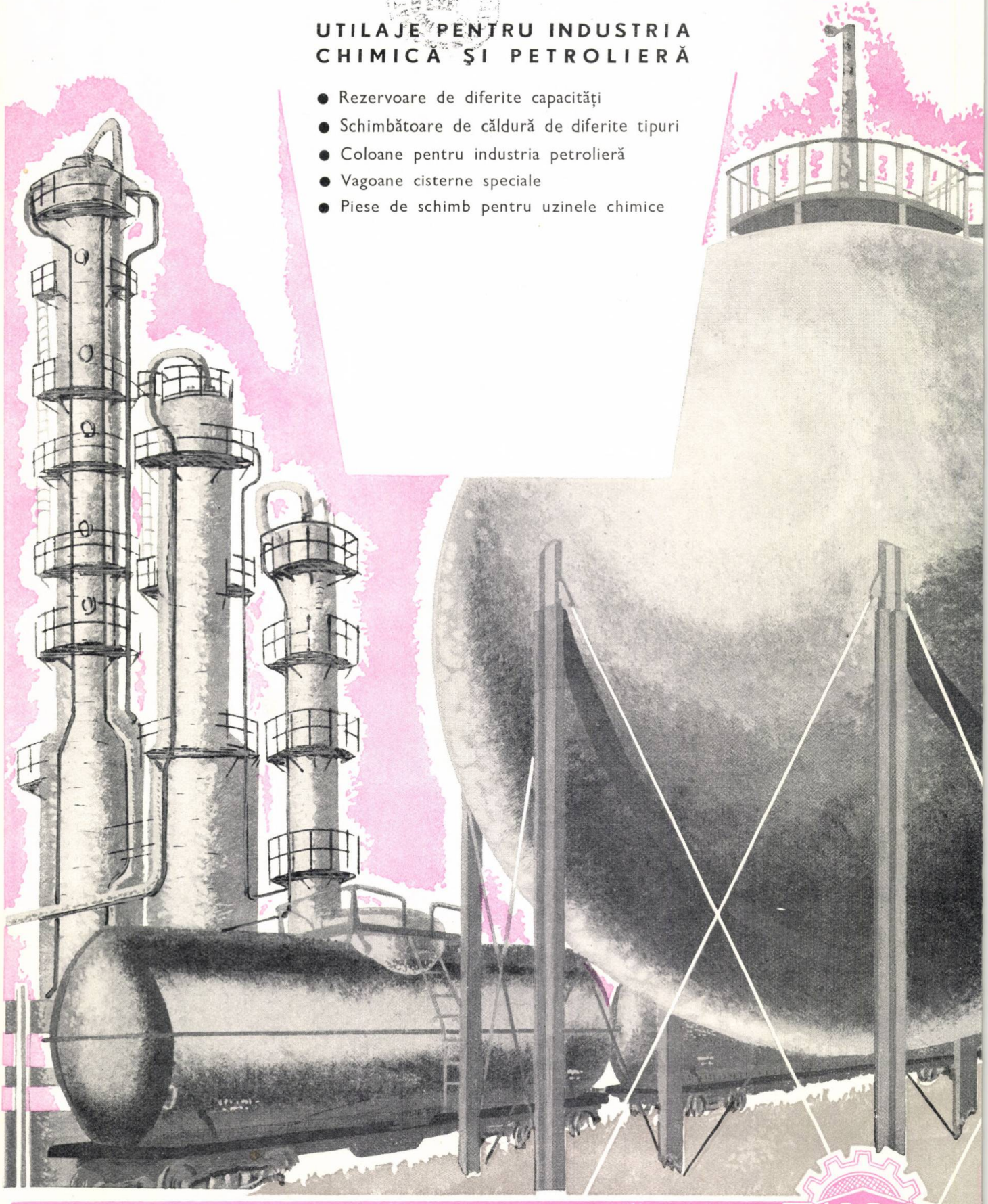
REVISTA DE CHIMIE

București, iunie 1962, vol. 13, p. 321—384

UZINELE 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 ● BUCUREŞTI ● TEL. 21.60.30

OROSZLÁNOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

* * *	321–327	Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești. Instalația de polimerizare și coagulare pentru obținerea cauciucului butadien-α-metilstirenic
F. D. OVCEARENKO	328–333	Dezvoltarea științei chimiei în Ucraina
A. TREANDAF, V. MAVROMATI și FL. OLARU	334–339	Metode moderne de prăjire a concentratelor cuproase. I.
T. SIMIONESCU și M. ANDONIAN	340–344	Factori determinanți în sinteza *p,p'*-dioxidifenilpropanului
G. KALMUTCHI și C. NICULESCU	345–350	Catalizatori solizi utilizați în procesele de fabricare a monomerilor pentru cauciucul sintetic
A. WOHL	351–355	Contribuție la calculul coloanelor de rectificare. I. Rectificarea discontinuă a unui amestec binar ideal, în vederea eliminării componentului volatil, prezent în urme
N. GOLDENBERG și T. BOIANGIU	356–362	Prelucrarea polietilenei sintetizate cu catalizator amil-sodiu. Nota I. Studiul caracteristicilor și al capacității de curgere a polimerului
A. POP, M. BARBUL și C. BEȘCHEA	362–367	Determinarea prin cromatografie de repartiție gaz-lichid a volatilităților relative în prezență de solvenți, pentru produșii de dehidrogenare a izopentanului
* * *	367–370	Stadiul actual al chimiei semiconductorilor organici
LABORATOR		
G. STĂNESCU	370–371	Determinarea aldrinului prin metoda spectrofotometrică în infraroșu
E. POPPER, L. ROMAN, R. CRĂCIUNEANU și E. FLORIAN	372–374	Studiul comportării cationilor grupei a III-a analitice față de o clasă de reactivi organici
PROTECȚIA MUNCII		
A. LÖFFLER și M. PUTINARU	374–375	Contribuții la determinarea colorimetrică a mercurului cu ditizonă
SCURTE COMUNICĂRI		
M. BALTAC	376–377	Microdeterminarea dinitro-*o*-crezolului în sol
D. D. ILICA	377	Dozarea germaniului în apele de mină
CRONICĂ		
	377–378	
DOCUMENTARE		
	379–380	
INFORMAȚII ECONOMICE		
	381	
RECENZII		
	382–384	
BREVETE		
	384	

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă Uzinele de produse sodice Govora

UZINELE DE INGRĂȘĂMINTE CHIMICE

PETRU PONI

Valea Călugărească
Regiunea Ploiești

Produse fosfatice

Hexametafosfat de sodiu
utilizat în industria petrolieră și alimentară.

Fosfat trisodic
utilizat ca dedurizant al apei, la cazanele de abur.

Fosfat disodic
utilizat în industria detergenților.

Fosfat de diamoniu
utilizat în fabricile de chibrituri.

Săruri de fosfatare
utilizate în industria metalurgică.

Săruri de topire
utilizate în industria alimentară, la topirea brînzeturilor.

Superfosfat de calciu simplu, granulat și amonizat
utilizat în agricultură ca îngrășămînt.

Fluorosilicat de sodiu
utilizat în construcții și pentru emailuri.

Cement de cupru
utilizat în metalurgia neferoasă.

Produse sulfurice

Acid sulfuric
utilizat în industriile de îngrășăminte, petrolieră, metalurgică, textilă.

Pirosulfit de potasiu
utilizat în tehnica fotografică.

Pirosulfit de sodiu
utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților.

Sulfat de sodiu
utilizat în industria detergenților.

Oleum 65% SO_3
utilizat în industria coloranților și în sinteze organice.

Bioxid de sulf lichid
utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor.

Rongalită
utilizată în industria textilă.

СОДЕРЖАНИЕ

* * *, Новые установки 321

Ф. С. Овчаренко, Современное состояние и развитие химической науки в Украинской ССР. . 328

А. Триандаф, В. Мавромати, Фл. Олару, Современные методы обжига медных концентратов 334

Т. Симионеску, М. Андонян, Определяющие факторы в синтезе *п, п*-диоксидифенилпропана 340

Г. Калмуцкий, К. Никулеску, Твердые катализаторы, используемые в процессах производства мономеров для синтетического каучука 345

А. Вол, К расчету ректификационных колонн. I. Периодическая ректификация идеальных бинарных смесей с целью удаления следов легколетучего компонента 351

Н. Голденберг, Т. Боянджиу, Переработка полиэтилена, синтетизированного на катализаторе амил-натрий. Сообщение I. Исследование характеристик и текучести полимера. ... 356

А. Поп, М. Барбул, К. Бешкеа, Определение распределительной хроматографией газ-жидкость относительной летучести в присутствии растворителя для продуктов дегидрирования изопентана 362

ЛАБОРАТОРИЯ

Г. Стэнеску, Определение алдрина спектрофотометрическим методом в инфракрасном спектре. . 370

Е. Поппер, Л. Роман, Р. Крэчуняну, Е. Флориан, Изучение взаимодействия катионов III-ей аналитической группы с группой органических реактивов 372

ОХРАНА ТРУДА 374

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. Балтаг, Микроопределение динитро-ортокрезола в почве 376

Д. Д. Илика, Определение германия из шахтных вод 377

ХРОНИКА 377

ДОКУМЕНТАЦИЯ 379

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 381

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 382

Т. Симионеску и М. Андонян: **Определяющие факторы в синтезе *п,п*-диоксифенилпропана.**

В статье представлены результаты, полученные при синтезе *п, п*-диоксидифенилпропана из фенола и ацетона, используя в качестве катализатора газообразный хлористый водород в присутствии тиогликолевой кислоты, как ускоритель. Далее, рассматриваются данные, полученные по рекуперации избытка фенола.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 340
Д. К. 547.638.1

А. Поп, М. Барбул и Бешкя: **Определение распределительной хроматографией газ-жидкость относительной летучести в присутствии растворителя для продуктов дегидрирования изопентана.**

Используя хроматографию распределения газ-жидкость, изучаются данные по улавливанию сложных смесей, полученных при дегидрировании изопентана в присутствии различных растворителей. На основании этих данных рассчитываются относительные летучести нормального пентана по отношению к другим компонентам в присутствии соответствующих растворителей. Результаты могут быть использованы для проэктирования установок для разделения этих компонентов экстрактивной дистилляцией.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 362
Д. К. 547.215 : 545.844

Г. Калмуцкий и К. Никулеску: **Твердые катализаторы, используемые в процессах производства мономеров для синтетического каучука.**

Рассматриваются катализаторы, представляющие собою смесь окислов хрома, алюминия и калия, используемые для получения олефинов дегидрированием парафинов. Для дегидрирования моноолефинов до диолефинов описаны катализаторы на основе окислов металлов и фосфата кальция и никеля.

Для дегидрирования алкилбензолов отмечаются катализаторы на основе окиси цинка и катализатор К-12.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 345
Д. К. 678.76 : 678.03

Г. Стэнеску: **Определение алдрина спектрофотометрическим методом в инфракрасном спектре.**

Разработан количественный метод определения гексахлор-гексагидро-эндо-эксо-диметанонафталина в техническом алдрине, используя диапазон 602 $см^{-1}$. Кроме того, изучалось влияние бициклогептадиена и гексахлорциклопентадиена, которые могут присутствовать в техническом продукте как примеси.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 370
Д. К. 547.661.4 : 547.659.1

INHALTSVERZEICHNIS

***, Neue Anlagen 321

F. D. Ovtschearenko, Der Stand und die weitere Entwicklung der Chemiewissenschaft in der Ukrainischen S.S.R. 328

A. Triandaf, V. Mavromati und Fl. Olaru, Moderne Röstverfahren der Kupferkonzentrate. 337

T. Simionescu und M. Andonian, Bestimmende Faktoren in der Synthese des *p,p'*-Dioxydiphenylpropans 340

G. Kalmuţchi und C. Niculescu, Feste Katalysatoren für den Herstellungsprozess der Monomere in der Synthesekautschukproduktion 345

A. Wohl, Beiträge zur Berechnung der Rektifikationssäule. I. Diskontinuierliche Rektifikation eines idealen binären Gemisches hinsichtlich der Entfernung der flüchtigen Spurenkomponente 351

N. Goldenberg und T. Boiangiu, Die Verarbeitung des mit Hilfe des Amyl-Natrium-Katalysators synthetisierten Polyäthylens. I. Notiz. Das Studium der Eigenschaften und des Fliessverhaltens des Polymeren 356

A. Pop, M. Barbul und C. Beşchea, Die Bestimmung durch die Verteilungschromatographie Gas-Flüssig, des relativen Flüchtigkeitsgrades in Anwesenheit von Lösungsmitteln für die Dehydrogenisierungsprodukte des Isopentans 362

LABORATORIUM

G. Stănescu, Die Bestimmung des Aldrins durch Infrarotspektrophotometrie 370

E. Popper, L. Roman, R. Crăciuneanu und E. Florian, Das Studium des Verhaltens der Kationen der III-ten analytischen Gruppe im Verhältnis zu einer Klasse von organischen Reagenzien. 372

ARBEITSSCHUTZ 374

KURZBERICHTE

M. Baltac, Die Mikrobestimmung des Dinitroortocresols im Boden. 376

D. D. Ilica. Die Bestimmung des Germaniums in Grubenwasser 377

CHRONIK 377

DOKUMENTIERUNG 379

WISSENSCHAFTLICHE BERICHTE 381

BUCHBESPRECHUNGEN 382

T. Simionescu und M. Andonian: **Bestimmende Faktoren in der Synthese des *p, p'*-Dioxydiphenylpropans.**

Im Artikel werden die bei der Synthese des *p,p'*-Dioxydiphenylpropans aus Phenol und Azeton erzielten Ergebnisse angeführt: als Katalysator wurde gasförmige Salzsäure in Anwesenheit des Thyoglykols als Beschleunigungsmittel verwendet.

Ferner werden die bei der Rückgewinnung des Phenolüberschusses erzielten Angaben dargelegt.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 340
D.K. 547.638.1

A. Pop, M. Barbul und C. Beşchea: **Die Bestimmung durch die Verteilungschromatographie Gas-Flüssig des relativen Flüchtigkeitsgrades in Anwesenheit von Lösungsmitteln für die Dehydrogenisierungsprodukte des Isopentans.**

Durch die Anwendung der Verteilungschromatographie Gas-Flüssig werden die Angaben über Retention der komplexen Gemischen studiert, die bei der Dehydrogenisierung des Isopentans in Anwesenheit verschiedener Lösungsmittel anfallen.

Auf Grund dieser Angaben wird der relative Flüchtigkeitsgrad des gewöhnlichen Pentans gegenüber den anderen Komponenten in Anwesenheit des betreffenden Lösungsmittels berechnet.

Die Ergebnisse dienen zur Projektierung der Anlagen für die Trennung dieser Komponenten durch extraktive Destillation.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 362
D.K. 547.215 : 545.844

G. Kalmuţchi und C. Niculescu: **Feste Katalysatoren für den Herstellungsprozess der Monomere in der Synthesekautschukproduktion.**

Es werden die Katalysatoren bestehend aus einem Gemisch von Chrom-Aluminium- und Kaliumoxyden für die Dehydrogenisierung der Olefine zu Paraffinen beschrieben. Für die Dehydrogenisierung der Monoolefine zu Diolefinen werden die Katalysatoren auf Metalloxyd-, Calciumphosphat — und Nickelphospatbasis beschrieben.

Für die Dehydrogenisierung der Alkylbenzole werden die Katalysatoren auf Zinkoxydbasis und K-12 hervorgestrichen.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 345
D.K. 678.76 : 678.03

G. Stănescu: **Die Bestimmung des Aldrins durch Infrarotspektrophotometrie.**

Es wird ein quantitatives Bestimmungsverfahren des Hexachloro - Hexahydro - Endo - Exo - Dimethano - Naphtalins im technischen Aldrin durch die Anwendung des 602 cm^{-1} Bandes, ausgearbeitet.

Gleichzeitig wurde der Einfluss des Bicycloheptadiens und des Hexachlorcyclopentadiens die als Verunreinigungen im technischen Produkt erscheinen können, studiert.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 370
D.K. 547.661.4 : 547.659.1

SOMMAIRE

***, Nouvelles installations 321

F. D. Ovtchearenko, Le niveau et le développement de la science chimique en R.S.S. Ukrainienne.. 328

A. Triandaf, V. Mavromati et Fl. Olaru, Méthodes modernes de grillage des concentrés cuivreux 334

T. Simionescu et M. Andonian, Facteurs déterminants dans la synthèse du *p,p'*-dioxydiphenylpropane 340

G. Kalmuţchi et C. Niculescu, Catalyseurs solides employés dans les processus de fabrication des monomères pour le caoutchouc synthétique 345

A. Wohl, Contribution au calcul des colonnes de rectification. I. Rectification discontinue d'un mélange binaire idéal, en vue d'en éliminer les traces de composant volatile 351

N. Goldenberg et T. Boiangiu, Fabrication du polyéthylène synthétisé avec du catalyseur amylsodium. Note I. Etude des caractéristiques et de la capacité d'écoulement du polymère 356

A. Pop, M. Barbul et C. Beşchea, Détermination par chromatographie de répartition gaz-liquide de la volatilité relative en présence de solvents pour les produits de déhydrogénisation de l'isopentane 362

LABORATOIRE

G. Stănescu, Détermination de l'aldrine par la méthode spectrophotométrique en infrarouge 370

E. Popper, L. Roman, R. Crăciuneanu et E. Florian, Étude du comportement des cations du IIIe groupe analytique par rapport à une classe de réactifs organiques..... 372

PROTECTION DU TRAVAIL 374

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. Baltac, Microdétermination du dinitro-ortocrésol dans le sol. 376

D. D. Ilica, Dosage du germanium dans les eaux de mine 377

CHRONIQUE 377

DOCUMENTATION 379

INFORMATIONS ECONOMIQUES 381

COMPTES-RENDUS 382

T. Simionescu et M. Andonian: **Facteurs déterminants dans la synthèse du *p*, *p'*-dioxydiphénylpropane.**

Dans cet article on présente les résultats obtenus à la synthèse du *p,p'*-dioxydiphénylpropane, à partir du phénol et de l'acétone, en employant, comme catalyseur, l'acide chlorhydrique gazeux en présence d'un accélérateur, l'acide tioglycolique.

On montre ensuite les données obtenues lors de la récupération de l'excès de phénol.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 340
C.D. 547.638.1

A. Pop, M. Barbul et C. Beşchea: **Détermination par chromatographie de répartition gaz-liquide de la volatilité relative en présence de solvents pour les produits de déhydrogénisation de l'isopentane.**

En utilisant la chromatographie de répartition gaz-liquide, on étudie les données de rétention des mélanges complèxes obtenus par déhydrogénisation de l'isopentane, en présence de divers solvents.

À partir de ces données, on calcule les volatilités relatives du pentane normal par rapport aux autres composants, en présence des solvents respectifs. Les résultats sont utiles pour projeter les installations destinées à la séparation de ces deux composants par distillation extractive.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 362
C.D. 547.215 : 545.844

G. Kalmuţchi et C. Niculescu: **Catalyseurs solides employés dans les processus de fabrication des monomères pour le caoutchouc synthétique.**

On présente des catalyseurs formés d'un mélange d'oxydes de chrome, aluminium et potassium, pour la déhydrogénisation des paraffines en oléfines. Pour la déhydrogénisation des mono-oléfines en di-oléfines, on décrit des catalyseurs préparés à base d'oxydes métalliques et de phosphate de calcium et nickel. Pour la déhydrogénisation des alcoyl-benzènes on recommande les catalyseurs à base d'oxyde de zinc ainsi que le catalyseur K-12.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 345
C.D. 678.76 ; 678.03

G. Stănescu: **Détermination de l'aldrine par la méthode spectrophotométrique en infrarouge.**

On vient de mettre au point une méthode de dosage du hexachloro-hexahydro-endo-exo-diméthanonaphtaléne dans l'aldrine technique, en employant la bande de 602 cm^{-1}. On a également étudié l'influence du bicycloheptadiène et du hexachlorocyclopentadiène qui peuvent apparaître comme impurités, dans le produit technique.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 370
C.D. 547.661.4 : 547.659.1

CONTENTS

***, New equipement 321

F. S. Ovchearenko, The stage and development of chemistry in the Ukrainian Soviet Socialist Republic. 328

A. Triandaf, V. Mavromati and Fl. Olaru, Modern roasting methods of cuprous concentrates 334

T. Simionescu and M. Andonian, Determinant factors in the synthesis of *p, p'*-dioxydiphenylpropane 340

G. Kalmuţchi and C. Niculescu, Solid catalysts used in the manufacturing processes of monomers for synthetic rubber 345

A. Wohl, A contribution to the calculus of rectification columns. I. The discontinuous rectification of an ideal binary mixture in view to eliminate the volatile trace component 351

N. Goldenberg and T. Boiangiu, The processing of polyethylene synthetised with amyl-sodium catalyst. Note I. The study of the characteristics and flowing capacity of the polymer 352

A. Pop, M. Barbul and C. Beşchea, Determining by gas-liquid partition chromatography the relative volatilities in the presence of solvents for the dehydrogenation products of isopentane 362

LABORATORY

G. Stănescu, The determination of aldrine by infrared spectrophotometry 370

E. Popper, L. Roman, R. Crăciuneanu and E. Florian, Studying the behaviour of the cations of the IIIrd analytical group towards a class of organic reagents 372

LABOUR PROTECTION 374

BRIEF REPORTS

M. Baltac, The microdetermination of dinitro-ortocresol in soil 476

D. D. Ilica The determination of germanium in mine waters..... 377

CHRONICLE 377

DOCUMENTATION 379

ECONOMIC NEWS 381

REVIEWS 382

T. Simionescu and M. Andonian: **Determinant factors in the synthesis of *p, p'*-dioxidiphenylpropane.**

The paper presents the results obtained in the synthesis of *p,p'*-dioxidiphenylpropane from phenol and acetone, using gaseous chlorhydric acid as a catalyst in the presence of the thioglycolic acid as an accelerator. The data obtained in recuperating the excess of phenol are then given.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 340
D.C. 547.6 : 638.1

A. Pop, M. Barbul and C. Beşchea: **Determining by gas-liquid partition chromatography the relative volatilities in the presence of solvents for the dehydrogenation products of isopentane.**

Some data concerning the retention of complex mixtures resulting from dehydrogenation of isopentane in the presence of different solvents are studied by means of the gas-liquid partition chromatography. From these data one calculates the volatilities of the normal pentane as compared to other components, in the presence of the respective solvents. The results are useful in designing the equipment intended for the separation of these components by extractive distillation.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 362
D.C. 547.251 : 545.844

G. Kalmuţchi and C. Niculescu: **Solid catalysts used in the manufacturing processes of monomers for synthetic rubber.**

The authors present some catalysts consisting of a mixture of chrome, aluminium and potassium oxides for the dehydrogenation of paraffins to olefines. For the dehydrogenation of monoolefines to diolefines a description is given of catalysts based on metallic oxides and the calcium and nickel phosphates. The catalysts based on zinc and the K-12 catalyst are suitable for the dehydrogenation of alkylbenzenes.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 345
D.C. 678.76: 678.03

G. Stănescu: **The determination of aldrine by infrared spectrophotometry.**

A method has been elaborated for the quantitative determination of hexachloro-hexahydro-endo-exo-dimethanonaphtalene in the technical aldrine, using the 602 cm^{-1} band. The influence has also been studied of bicycloheptadiene and hexachlorcyclopentadiene, which may occur as impurities in the technical product.

Rev. Chim. **13**, 6, p. 370
D.C. 547.661.4: 547.659.1.

Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești

Instalația de polimerizare și coagulare pentru obținerea cauciucului butadien-α-metilstirenic

Obținerea cauciucului sintetic în combinatul de la Onești se realizează prin copolimerizarea în emulsie a butadienei și a α-metilstirenului, care sînt obținute în cadrul aceleiași unități. Atît cercetările cît și practica industrială au dovedit că butadiena poate fi copolimerizată cu α-metilstirenul în aceleași condiții ca și stirenul, obținîndu-se un copolimer cu proprietăți identice cu ale cauciucului butadien-stirenic. Avantajele folosirii α-metilstirenului drept copolimer al butadienei în locul stirenului constau în principal în prețul de cost mai scăzut și în tendința mult mai redusă de autopolimerizare a acestui produs în comparație cu stirenul.

Din punct de vedere al vitezei de polimerizare, α-metilstirenul pur se comportă aproape identic cu stirenul, așa cum rezultă și din figura 1.

Obținerea, în practică, a unor viteze de copolimerizare a butadienei cu α-metilstirenul mai mici decît în cazul copolimerizării butadienei cu stirenul se datorește în principal impurificării cu fenol sau cu dimetilfenilcarbinol a α-metilstirenului folosit. Aceste impurități, care pot apărea în α-metilstirenul obținut prin oxidarea izopropilbenzenului, nu se formează în timpul dehidrogenării izopropilbenzenului, fapt care a contribuit și el la alegerea acestui procedeu pentru obținerea monomerului în cadrul combinatului de la Onești. În lipsa impurităților menționate, care micșorează viteza de copolimerizare a butadienei cu α-metilstirenul, aceasta este foarte puțin redusă față de cea a butadienei cu stirenul, compensîndu-se printr-o dozare corespunzătoare a componenților rețetei de polimerizare (raportul dintre monomeri, natura și concentrația inițiatorilor de polimerizare, a emulgatorului etc.). Trebuie subliniat că proprietățile fizico-mecanice ale cauciucurilor butadien-α-metilstirenice sînt identice cu cele ale cauciucurilor butadien-stirenice.

Procesul de copolimerizare adoptat la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești este un proces de copolimerizare la rece, și anume în jurul temperaturii de 5°C, sau chiar la temperaturi ceva mai scăzute. Adoptarea acestui procedeu a fost determinată de faptul că prin copolimerizare la temperaturi joase se obțin produse finite cu proprietăți superioare celor obținute prin copolimerizare la temperaturi de circa 50°C. Scăderea temperaturii de copolimerizare pentru obținerea unor cauciucuri superioare a determinat însă alegerea unor rețete corespunzătoare, care să asigure aceeași durată a procesului. Fără folosirea unor adaosuri potrivite, o dată cu scăderea temperaturii de copolimerizare are loc și o creștere importantă a duratei procesului, care poate micșora în mod simțitor capacitatea de producție a instalației. Astfel, prin scăderea temperaturii de copolimerizare de la 50 la 40°C, durata procesului se dublează, iar prin scăderea temperaturii la 30°C aceasta crește de aproximativ cinci ori. Anularea acestui efect dezavantajos din punct de vedere economic, respectiv creșterea vitezei de copolimerizare la temperaturi scăzute, se realizează prin folosirea unor sisteme redox de activare, care au permis în ultimii ani lărgirea continuă a producției de cauciucuri sintetice prin copolimerizare la rece, în prezent « cauciucurile reci » reprezentînd pe plan mondial cea mai mare parte din cauciucurile sintetice obținute prin procesul de copolimerizare în emulsie. Trebuie subliniat faptul că o scădere a temperaturii de copolimerizare sub aproximativ 5°C nu duce în continuare

la ameliorarea calității cauciucurilor obținute; cauciucurile obținute prin copolimerizarea la temperaturi pînă la −18°C au aceleași proprietăți ca și cele obținute la 5°C. De aceea, procedeul de copolimerizare ales este cel la temperatura de 5°C, evitîndu-se temperaturi mai coborîte, care implică folosirea unor agenți

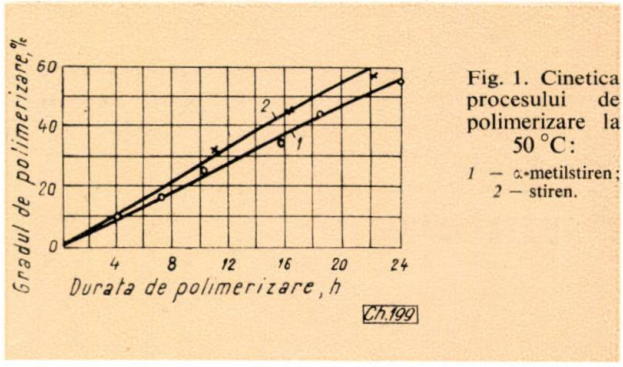


Fig. 1. Cinetica procesului de polimerizare la 50 °C:
1 — α-metilstiren; *2* — stiren.

frigorifici foarte eficace și a unor oțeluri speciale în confecționarea utilajelor.

În sistemul de polimerizare în emulsie aplicat în această fabricație intervin următorii factori: faza apoasă, faza de hidrocarburi, emulgatorul, inițiatorul de polimerizare, activatorul, regulatorul, întrerupătorul (stoperul) procesului de polimerizare și antioxidantul, care vor fi sumar descriși în cele ce urmează.

Faza apoasă constituie mediul de dispersie în procesul de copolimerizare în emulsie a butadienei cu α-metilstirenul. În acest scop se folosește o apă deionizată, la care se adaugă diverse substanțe chimice, în funcție de rețeta de copolimerizare adoptată.

Faza de hidrocarburi constă în amestecul celor doi monomeri supuși copolimerizării, raportul dintre aceștia variind în funcție de tipul de cauciuc obținut. Pentru cauciucul sintetic butadien-α-metilstirenic de uz general, raportul dintre cei doi copolimeri este de circa 70% butadienă și 30% α-metilstiren.

Emulgatorul are rolul de menținere a dispersiei monomerilor în faza apoasă. De asemenea, el este și un stabilizator al latexului, împiedicînd autocoagularea acestuia în procesul de obținere a cauciucului. Drept emulgatori la copolimerizarea butadienei cu α-metilstirenul se folosesc sărurile acizilor grași, săpunuri

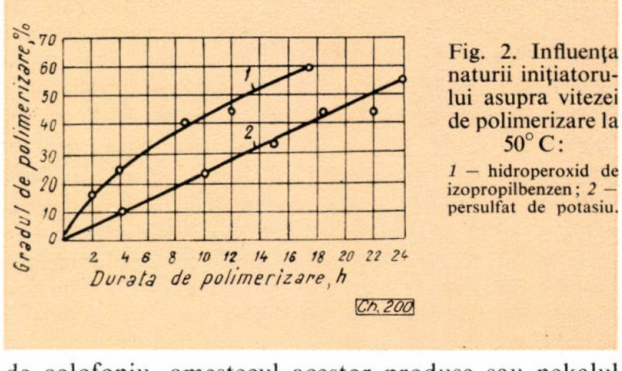


Fig. 2. Influența naturii inițiatorului asupra vitezei de polimerizare la 50° C:
1 — hidroperoxid de izopropilbenzen; *2* — persulfat de potasiu.

de colofoniu, amestecul acestor produse sau nekalul (sarea de sodiu a acidului butilnaftalinsulfonic).

Comparînd cei mai cunoscuți emulgatori folosiți industrial, se constată că, în cazul utilizării nekalului, acesta se îndepărtează în timpul procesului de coagulare și spălare a latexului din masa de cauciuc împreună cu apele de spălare, creînd totodată dificultăți în epurarea apelor reziduale. Spre deosebire de nekal, atît sărurile acizilor grași cît și săpunurile de colofoniu sînt transformate în procesul de coagulare a latexului în mediu acid în acizii corespunzători, care sînt înglobați în cauciuc, mărind prin aceasta randamentul în produs finit. Cantitatea de săpunuri ce rămîne înglobată astfel în cauciuc poate fi variată în funcție de condițiile de coagulare. Pe baza datelor experimentale s-a constatat că în cauciuc poate fi înglobată o cantitate mai mare de colofoniu decît de acizi grași, fără ca această operație să aibă vreun efect negativ asupra calității produsului finit. Dimpotrivă, multe caracteristici ale acestuia se îmbunătățesc. Astfel, de exemplu, introducerea colofoniului în cauciuc în cantități importante (pînă la 25%) mărește rezistența cauciucului vulcanizat la rupere, micșorează tendința de întindere a tăieturii și micșorează uzura la frecare, micșorînd în schimb gradul de elasticitate al cauciucului. De aceea, apare rațională folosirea unor proporții judicioase de săruri ale acizilor grași în amestec cu săpunurile de colofoniu.

Inițiatorii de polimerizare au un efect pozitiv asupra duratei procesului. În lipsa inițiatorilor, copolimerizarea butadienei cu α-metilstirenul durează cinci pînă la șase luni de zile, chiar la temperaturi de 55—60°C, obținîndu-se un copolimer insolubil, lipsit de plasticitate, care se fărîmițează atunci cînd este prelucrat pe valțuri. În prezența inițiatorilor, procesul de copolimerizare se desfășoară cu viteze mult mai mari la temperaturi mult mai scăzute. În procesul de copolimerizare a butadienei cu α-metilstirenul pot fi folosiți drept inițiatori peroxidul de benzoil, peroxizii acizilor grași solubili în monomeri, persulfatul de potasiu, hidroperoxizii de izopropilbenzen sau de diizopropilbenzen sau de triizopropilbenzen etc. Influența naturii inițiatorului asupra vitezei de copolimerizare a butadienei cu α-metilstirenul la 50°C, în cazul folosirii persulfatului de potasiu și a hidroperoxidului de izopropilbenzen, este indicată în figura 2. Așa cum rezultă din graficul prezentat, în cazul utilizării drept inițiator a hidroperoxidului de izopropilbenzen, procesul de copolimerizare decurge la început cu o viteză mare, care în continuare se micșorează, gradul de polimerizare de 60% obținîndu-se după circa 16 ore. Un proces similar se constată și în cazul copolimerizării la rece.

Activatorii au rolul de a mări viteza procesului de copolimerizare determinată de inițiatori. În acest scop, activatorii reacționează cu inițiatorii de polimerizare, accelerînd descompunerea acestora, fapt care determină formarea de radicali liberi. Întrucît viteza de formare a polimerilor este determinată în principal de viteza de formare a radicalilor liberi, rolul activatorilor în procesul de copolimerizare este deosebit de important.

Pînă în anul 1946, în industria cauciucului sintetic se utilizau aproape în exclusivitate ca inițiatori de copolimerizare persulfați de potasiu sau de amoniu. În ultimii cincisprezece ani, însă, au căpătat o utilizare din ce în ce mai mare ca inițiatori sistemele redox, datorită faptului că prin reacția dintre oxidant și reducător are loc o degajare de energie care activează

monomerii, ducînd la o formare intensivă de radicali liberi. Toate sistemele redox cunoscute pînă acum pot fi împărțite, după mecanismul lor de reacție, în trei grupe.

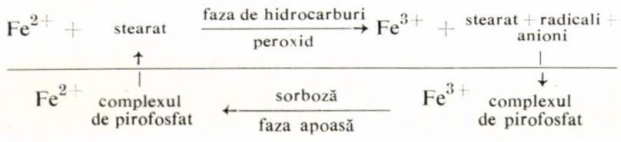
Din prima grupă fac parte sistemele la care în timpul reacției dintre oxidant și reducător se formează un singur radical liber, conform reacției:

$$ROOH + Me^{n} \rightarrow RO' + Me^{n+1} + HO^{-}.$$

La sistemele redox aparținînd acestei grupe participă ionii metalelor cu valență variabilă, și anume săruri de fier, care acționează catalitic asupra descompunerii peroxidului folosit ca inițiator. În paralel, așa cum rezultă din reacția menționată, are loc trecerea metalului de la o valență inferioară la o valență superioară. Reprezentarea cea mai răspîndită asupra mecanismului descompunerii în lanț a peroxidului (de exemplu a apei oxigenate) sub acțiunea sărurilor metalelor cu valență variabilă este următoarea:

$$Fe^{2+} + HOOH \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} + HO^{-}$$
$$HO^{-} + HOOH \rightarrow H_2O + HO_2^{-}$$
$$HO_2^{-} + HOOH \rightarrow O_2 + H_2O + HO^{-}.$$

Posibilitatea desfășurării proceselor de polimerizare în emulsie apoasă în prezența unor cantități foarte mici de săruri de fier, cu introducerea suplimentară în sistem a unor zaharuri, a fost stabilită experimental, propunîndu-se următorul mecanism de reacție:



În stratul apos în care se găsește cea mai mare parte de fier complexat cu pirofosfat, sorboza reduce fierul trivalent la fier bivalent, după care urmează procesul de trecere parțială a fierului bivalent în faza de hidrocarburi (monomeri) sub formă de stearat. Inițierea reacției de polimerizare este legată de oxidarea fierului bivalent la fier trivalent în faza de hidrocarburi.

În a doua grupă de sisteme redox, reacția bimoleculară între oxidant și reducător duce la formarea a doi radicali liberi, după cum urmează:

$$ROOH + AH \rightarrow RO^{\bullet} + H_2O + A^{\bullet}.$$

O asemenea reacție poate avea loc numai în acele cazuri în care cel puțin unul dintre radicalii formați este foarte stabil, iar formarea lui nu necesită un consum însemnat de energie.

A treia grupă de sisteme redox se caracterizează prin faptul că reacția dintre componenți nu duce direct la formarea de radicali liberi. Mecanismul acestor sisteme constă în formarea, într-o primă etapă, a unor compuși intermediari mai puțin stabili decît produsele inițiale, care se disociază ușor în radicali liberi, conform reacțiilor:

$$ROOH + (R')_2NH \rightarrow H_2O + RON(R')_2$$
$$RON(R')_2 \rightarrow RO^{\bullet} + (R')_2N^{\bullet}$$
$$C_6H_5NH{=}NR + H_2O \rightarrow C_6H_5NH_2 + RN{=}N{-}OH$$
$$RN{=}N{-}OH \rightarrow R^{\bullet} + N_2 + {}^{\bullet}OH.$$

Dintre cele trei sisteme redox descrise, cel mai larg folosite sînt cele aparținînd primelor două grupe. În cadrul Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice de la Onești se va folosi un sistem de activatori și inițiatori care asigură o viteză optimă a procesului de copolimerizare a butadienei cu α-metilstirenul.

Regulatorii de polimerizare sînt substanțe a căror prezență în amestecul de monomeri duce la o mărire a plasticității polimerilor obținuți, care influențează în mod favorabil asupra calităților de prelucrare a cauciucurilor obținute. Unele tipuri de regulatori acționează în proces în sensul ruperii lanțurilor de

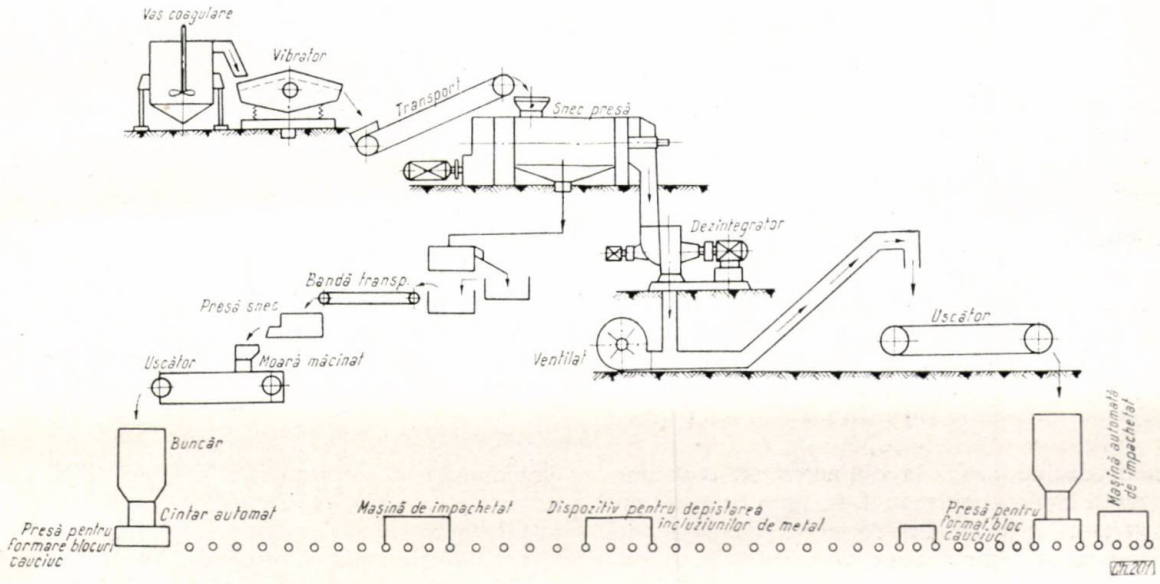


Fig. 3. Schema de principiu pentru coagularea și separarea cauciucului prin metoda în cascadă.

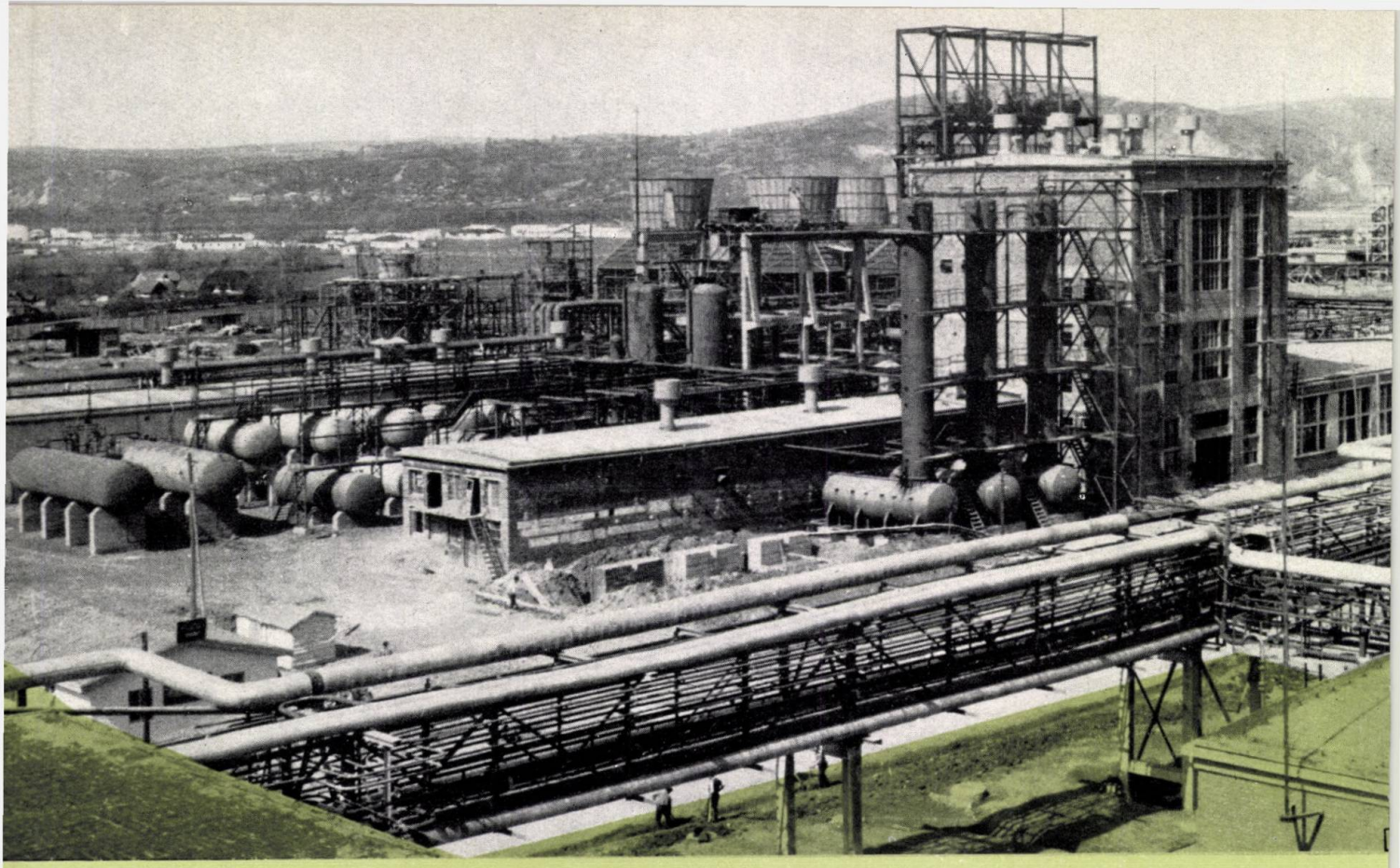


Fig. 4. Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești — vedere parțială.

polimeri, ducînd astfel la obținerea unor polimeri cu greutate moleculară redusă, în timp ce alte tipuri de regulatori preîntîmpină formarea de ramificații. Folosirea unuia sau a altuia dintre tipurile de regulatori menționați este în funcție de natura monomerilor, de tipul emulgatorului, de *p*H-ul emulsiei, de natura inițiatorului etc. Deoarece, în cantități mari, regulatorii pot frîna procesele de polimerizare, este foarte importantă realizarea unei juste dozări a regulatorului. Un regulator bun trebuie ca — în condițiile date — să micșoreze tendința de formare de lanțuri ramificate, fără a influența defavorabil viteza de copolimerizare sau randamentul în copolimer. În procesul de copolimerizare a butadienei cu α-metilstirenul sînt mult folosiți drept regulatori mercaptanii, și în special dodecilmercaptanul. Acțiunea regulatoare a mercaptanilor depinde de activitatea lor și de viteza de dizolvare și difuziune în apă și în soluțiile de săpun folosite ca emulgatori. Cantitățile de mercaptani folosite sînt astfel dozate, încît să asigure obținerea unor cauciucuri cu un DEFO pînă la 800, care nu necesită termoplastifiere la prelucrare. În cazul obținerii unor cauciucuri cu ulei, regulatorii de polimerizare nu mai sînt folosiți, întrucît există posibilitatea îmbunătățirii proprietăților de prelucrare a cauciucurilor obținute pe seama introducerii uleiului.

Întrerupătorii de polimerizare au rolul de a opri procesul la atingerea unui grad de polimerizare prescris, întrucît prin depășirea acestui grad se înrăutățesc proprietățile cauciucului obținut. Întrerupătorii de polimerizare se introduc în latex sub formă de suspensie apoasă. Întrerupătorii de polimerizare reacționează chimic cu resturile de inițiator și transformă radicalii polimerilor aflați în creștere în compuși stabili, lipsiți de tendința polimerizării în continuare.

În procesul de obținere a cauciucului cald, polimerizat la +50°C folosindu-se ca inițiator persulfatul de potasiu, se utilizează de obicei drept întrerupător al reacției hidrochinona în proporție de 0,1% din cea a monomerilor de bază. Persulfatul de potasiu oxidează hidrochinona în chinonă, care, fiind solubilă în faza de hidrocarburi, reacționează cu radicalii liberi, ducînd la compuși stabili.

Pentru ruperea lanțului în reacția de polimerizare se poate, de asemenea, folosi fenil-β-naftilamina (neozon-D) sau rășina de lemn. Ca aspect exterior, această rășină se prezintă sub forma unui lichid uleios, de culoare închisă, cu un conținut minim de fenol de 65% vol., apă maximum 6% vol., indicele de aciditate maximum 30 mg KOH. Un bun întrerupător al procesului de polimerizare este *p*-terț.-butilpirocatechinul, di- și trihidrochinona și sulful. Sulful se introduce în latex sub formă de soluție în solvenți organici corespunzători, mai ales în combinație cu substanțe care provoacă descompunerea inițiatorului, de exemplu cu dimetilditiocarbamați, cu hidrosulfitul de sodiu sau cu tetrametiltiuramdisulfura.

În procesul de obținere a cauciucului polimerizat la rece, cel mai bun întrerupător este dimetilditiocarbamatul de potasiu și combinațiile sale cu polisulfura de sodiu.

Antioxidanții sau *agenții folosiți împotriva îmbătrînirii* sînt substanțe care protejează polimerul din latex și cauciucul-marfă împotriva oxidării, după separarea acestuia din latex, asigurînd în acest fel posibilitatea depozitării și prelucrării lui.

Drept oxidant al cauciucurilor de culoare închisă, cel mai utilizat este neozonul-D (fenil-β-naftilamina). Neozonul-D este un praf cristalin de culoare cenușie, avînd p.f. 395°C și p.t. 108°C.

Sub acțiunea luminii, neozonul-D dă cauciucului o coloratie închisă, ceea ce prezintă marele dezavantaj al acestui antioxidant și îl face neutilizabil pentru obținerea cauciucurilor colorate sau incolore.

Pentru realizarea cauciucurilor colorate sau incolore au fost propuși drept antioxidanți terț.-amilfenolsulfura, 3-butilfenolsulfura, 4,4′-dioxidifenilul, fenoli alchilați, naftoli (de exemplu: izobutilfenolul, diizobutilrezorcina, hexilnaftolul și alții).

Obținerea latexului

Procesul de copolimerizare a butadienei cu stirenul sau cu α-metilstirenul comportă următoarele faze:

— pregătirea fazei apoase;
— pregătirea șarjei de hidrocarburi;
— pregătirea soluțiilor de chimicale;
— copolimerizarea;
— degazarea latexului.

Pregătirea fazei apoase. În aparatul pentru pregătirea fazei apoase se introduce apa dedurizată și, sub agitare, se adaugă soluție de emulgator, apă amoniacală și alte chimicale.

Faza apoasă obținută este pompată continuu, trecînd printr-un filtru și un răcitor cu solă, într-un aparat de amestecare unde este amestecată cu faza de hidrocarburi.

Pregătirea fazei de hidrocarburi. Pregătirea fazei de hidrocarburi are loc într-un aparat special, în care butadiena și α-metilstirenul sînt pompate în raport de 66—70%, respectiv 34—30%.

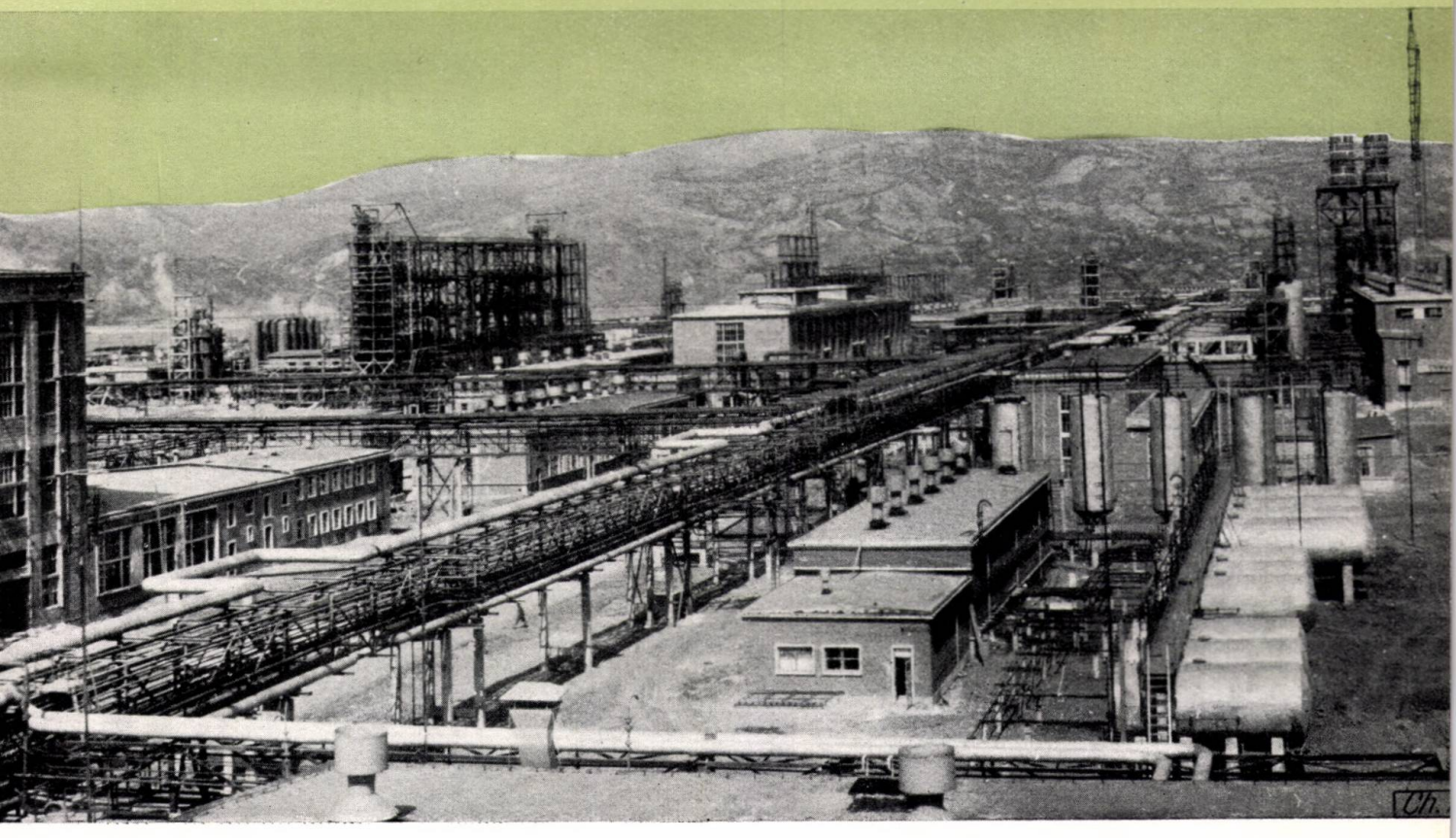
După o bună amestecare a hidrocarburilor, șarja este pompată printr-un răcitor cu solă în aparatul de amestecare, în care se amestecă cu faza apoasă, în raport de 1 : 2,5. Aparatul de amestecare este de asemenea răcit cu solă care circulă prin manta.

Pregătirea soluțiilor apoase constă în prepararea soluției apoase de inițiator, soluției apoase de activator, soluției de regulator în α-metilstiren și suspensiei de stabilizator în apă.

Soluțiile preparate sînt pompate la secția de polimerizare, iar suspensia de stabilizator — după mărunțire într-o moară coloidală — este trecută la secția de tratare a latexului rezultat din bateria de polimerizare.

Copolimerizarea monomerilor are loc într-o baterie de polimerizare (tip autoclavă) de mare capacitate.

Fig. 5. Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești — vedere parțială.



Polimerizatorul este prevăzut cu agitator, manta și serpentină de răcire pentru asigurarea regimului scăzut de temperatură la care se desfășoară procesul de polimerizare. La ieșirea din ultimul polimerizator, latexul este filtrat de coagulum, tratat cu suspensie de stabilizator și trimis la degazare.

Degazarea latexului constă în recuperarea din latex a monomerilor nereacționați. Procesul se realizează în două trepte sub vid, cu ajutorul aburului viu.

Coagularea, separarea latexului și obținerea cauciucului-marfă. Latexul degazat provenit din secția de polimerizare este recepționat în rezervoare verticale de depozitare, prevăzute în număr suficient pentru a asigura producerea în paralel a 2—3 sorturi de cauciuc diferite, în funcție de latexul folosit. Coagularea latexului se face cu sare.

Instalația de coagulare, separare și obținere a cauciucului-marfă este formată din trei linii care lucrează în paralel, fiecare avînd o capacitate de circa 20 000 — 25 000 t/an cauciuc-marfă. Fiecare linie constă într-un sistem de pregătire și dozare a chimicalelor pentru coagulare, cuprinzînd și instalația de emulsionare a uleiului folosit la fabricarea cauciucului cu ulei, aparate cu agitator pentru aglomerare, coagulare, coagulare finală, spălare, site vibratoare și șnec-prese pentru deshidratare, mori de fărîmițare, uscătoare cu trei etaje, mașini de fărîmițat, cîntare automate, prese hidraulice de format blocuri de cauciuc, dispozitive de detectare magnetică a eventualelor incluziuni mecanice, mașini automate de împachetat blocurile de cauciuc în polietilenă și de ambalare automată finală în hîrtie și de marcare a produsului ambalat.

Întreg procesul este automatizat, personalul secției avînd numai funcțiunea de control al desfășurării fabricației.

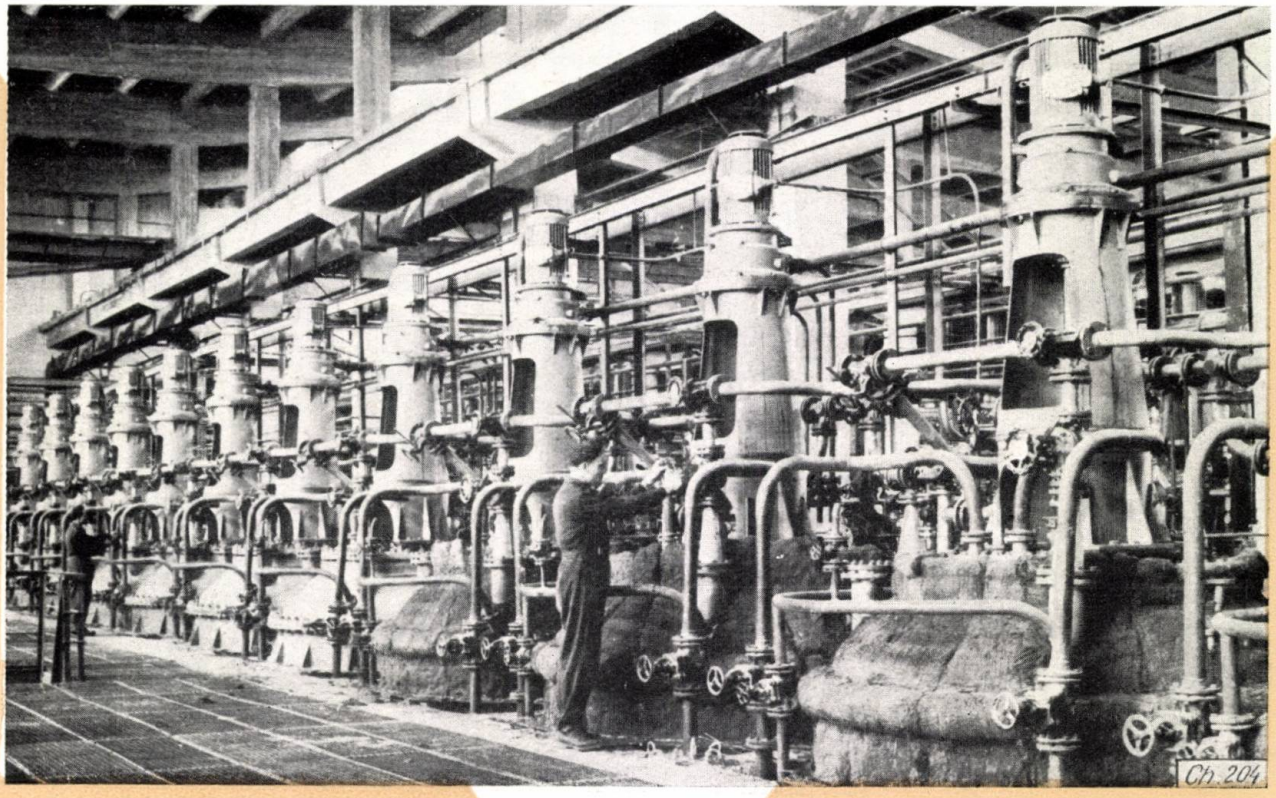
Schema simplificată a instalației de coagulare, separare și obținere a cauciucului-marfă este arătată în figura 3.

Instalația permite obținerea concomitentă a diferitelor sorturi de cauciuc, care se deosebesc prin tipul latexului folosit (raport diferit de monomeri la obținerea latexului), cauciucuri fără ulei sau cu conținut variabil și sort diferit de ulei, cauciucuri cu grad diferit de plasticitate, cauciucuri închise, colorate sau incolore.

Secția de coagulare și separare de la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești va putea produce, cu mici amenajări, și cauciucuri șarjate cu negru de fum.

Instalațiile de obținere a cauciucului din cadrul combinatului, cuprinzînd secția de polimerizare, secția de coagulare, separare și obținere a blocurilor de cauciuc, precum și instalațiile anexe de pregătire a șarjei și recuperare a monomerilor de la copoli-

Fig. 6. Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești — una dintre bateriile de polimerizare ale secției de polimerizare.



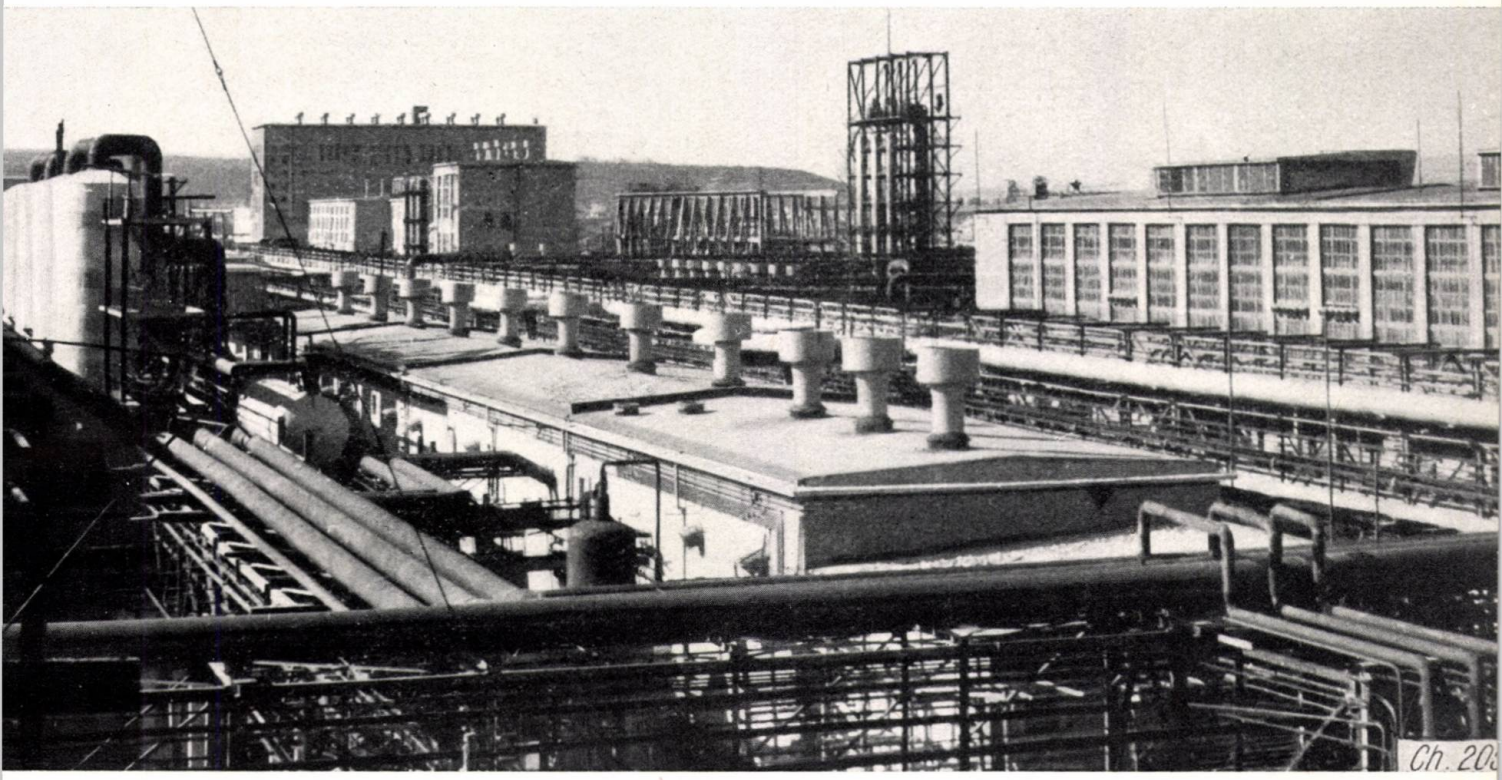


Fig. 7. Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice Onești — vedere parțială.

merizare sînt proiectate și realizate la nivelul tehnicii mondiale celei mai avansate, cu agregate de mare capacitate și un înalt grad de automatizare.

Cauciucurile butadien-α-metilstirenice ce se vor produce sînt identice din punct de vedere calitativ cu cauciucul butadienstirenic, avînd indicii fizico-mecanici și proprietățile de prelucrare și comportare similare cu cele mai bune tipuri de cauciucuri sintetice de pe piața mondială.

Punerea în funcțiune a acestei instalații, realizată cu sprijinul multilateral al Uniunii Sovietice, va asigura necesarul intern de cauciuc sintetic și va situa țara noastră în rîndul țărilor exportatoare de cauciuc sintetic.

DEZVOLTAREA ȘTIINȚEI CHIMIEI ÎN UCRAINA

F. D. Ovcearenko*

Dezvoltarea științei chimiei în R.S.S. Ucraineană se află în interdependență cu dezvoltarea celorlalte științe moderne și în strînsă legătură cu problemele reutilării tehnice a tuturor domeniilor economiei naționale.

În Ucraina, atît înainte cît și după revoluția din Octombrie, știința chimiei s-a dezvoltat deosebit de intens, procesul de dezvoltare a chimiei în Rusia, și respectiv în Uniunea Sovietică, incluzînd cele mai bune tradiții ale marilor savanți ruși M. V. Lomonosov, D. I. Mendeleev, A. M. Butlerov, N. N. Zinin etc.

Primii pași în chimie în universitățile din Ucraina s-au făcut în secolul al XIX-lea sub influența ideilor novatoare ale vremii, și în primul rînd a ideilor genialului Lomonosov. O importanță deosebită pentru știință au căpătat lucrările renumitului savant N. N. Beketov, profesor la Universitatea din Harkov, care, printre primii, a arătat uriașa importanță a teoriilor lui Lomonosov; transpunîndu-le în viață, el a pus bazele chimiei fizice moderne. În anul 1868, la Universitatea din Harkov, Beketov a creat primul laborator din lume specializat în chimie fizică ca știință independentă, și aceasta cu 20 de ani înaintea înființării laboratorului lui W. Ostwald din Leipzig.

La școala lui Beketov s-au format renumiții specialiști în chimie fizică de la sfîrșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea: V. F. Timofeev, I. P. Osipov, E. I. Orlov și elevii lor G. E. Muhin, E. V. Gapon, N. A. Izmailov etc.

O dată cu organizarea noilor universități și institute tehnice, în Ucraina s-au conturat direcții originale în studiul chimiei, ridicîndu-se o întreagă pleiadă de chimiști. Astfel, la Kiev, începînd din anul 1900, V. A. Plotnikov a creat o nouă ramură științifică — chimia complecșilor electroconductori în soluții neapoase; în 1914, la Dnepropetrovsk, L. V. Pisarjevski a pus bazele chimiei electronice și ale teoriei electronice a catalizei; în 1934, la Dnepropetrovsk a fost înființat primul laborator de izotopi din U.R.S.S., condus de A. I. Brodski; în 1918, la Odesa au început cercetările lui A. N. Frumkin asupra electrocapilarității. La Universitatea din Kiev, din 1891 pînă în 1934, a lucrat renumitul specialist în chimie organică S. N. Reformatsky și și-a desfășurat cercetările de termodinamică clasică chimistul polonez

* Acad. F. D. Ovcearenko este președintele Secției de științe chimice și geologice a Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene.

V. Swietoslavsky. A. V. Dumanski, unul dintre întemeietorii chimiei coloidale, a creat la Kiev primul laborator de chimie coloidală; în 1912 el a predat primul curs de chimie coloidală din Rusia.

O contribuție deosebită la dezvoltarea științei chimiei în Ucraina a adus-o primul președinte al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene, V. I. Vernadskii — întemeietorul geochimiei și biogeochimiei. La Odesa, E. S. Burxer a organizat primul centru de cercetări asupra radioactivității aplicate la geochimie. O serie de chimiști renumiți — N. D. Zelinski, A. N. Frumkin și alții — și-a început activitatea la Universitatea din Odesa.

Cercetările în domeniul chimiei au luat o mare dezvoltare în unele dintre cele mai vechi institute de învățămînt superior din Ucraina, la Harkov, Kiev, Dnepropetrovsk.

În prezent, în cadrul Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene există o secție de științe chimice, care dispune de importante institute, printre care: Institutul de chimie fizică « L. V. Pisarjevski », Institutul de chimie generală și anorganică, Institutul de chimie organică, Institutul de chimia polimerilor și monomerilor, Institutul de resurse minerale. În anii următori, pe baza experienței și a realizărilor marilor laboratoare existente, se prevede crearea de noi institute.

Academia de Științe a R.S.S. Ucrainene editează « Ukrainski himiceski jurnal », care publică lucrări ale chimiștilor din institutele științifice, din institutele de învățămînt superior și din laboratoarele de uzină. Pînă în prezent au fost tipărite 27 volume anuale ale acestei reviste.

În R.S.S. Ucraineană sînt șapte universități, dintre care șase au facultăți de chimie, și zece institute politehnice și de tehnologie chimică, zeci de institute de cercetări științifice profilate pentru studiul chimiei, în care lucrează peste 6 000 de cercetători științifici, dintre care 850 sînt doctori și candidați în științe. În multe institute de învățămînt superior s-au creat în ultimul timp laboratoare speciale pentru rezolvarea problemelor științifice și științifico-tehnice.

Dezvoltarea impetuoasă a cercetărilor de chimie, crearea numeroaselor institute academice și de chimie tehnologică, a facultăților de chimie și a catedrelor de chimie din universități, a laboratoarelor de uzină — toate acestea sînt strîns legate de dezvoltarea industriilor chimică, metalurgică, petrolieră, de prelucrarea gazelor, alimentară și a altor ramuri industriale din R.S.S. Ucraineană, care dispun de rezerve uriașe de materii prime și resurse energetice.

În planul de șapte ani, în care se prevede o dezvoltare considerabilă a industriei chimice, volumul producției crește de 3,3 ori; crește producția de materiale plastice, de îngrășăminte, insecticide, ierbicide, producția metalelor rare și a metalelor ușoare. Se vor reconstrui 34 dintre uzinele chimice existente și se vor construi 30 uzine noi.

Cel de-al XXII-lea Congres al Partidului Comunist al Uniunii Sovietice a trasat oamenilor de știință sarcina rezolvării unor probleme dintre cele mai importante, ca: dezvoltarea cercetărilor teoretice în domeniul matematicii, fizicii, chimiei și biologiei și legarea acestora de producție.

În lumina Hotărîrilor Congresului al XXII-lea al P.C.U.S., chimia va trebui să contribuie la crearea bazei tehnico-materiale a comunismului. În 20 de ani, producția industriei chimice va crește de aproximativ 17 ori, producția de rășini sintetice și materiale plastice — de aproximativ 60 de ori, cea de fibre artificiale și sintetice — de 15 ori, cea de îngrășăminte minerale de — 9—10 ori.

Savanții chimiști din R.S.S. Ucraineană au concretizat problemele importante ale economiei naționale și problemele teoretice de perspectivă, a căror rezolvare va contribui la îndeplinirea mărețului program de construire a societății comuniste.

Principalele probleme care stau în atenția savanților din R.S.S. Ucraineană sînt: elaborarea bazelor științifice ale procedeelor de obținere a substanțelor macromoleculare, a monomerilor și produselor auxiliare; studiul chimiei compușilor elemento-organici, al substanțelor naturale și al celor cu acțiune biologică; aprofundarea teoriei structurii chimice, cineticii și capacității de reacție; studiul chimiei izotopilor, al proceselor electronice și al coroziunii metalelor; cercetarea fenomenelor superficiale și a sistemelor disperse, a catalizei, a adsorbției; studiul petrochimiei, al chimiei radiațiilor, al culorii și structurii compușilor organici; realizarea sintezei organice; studiul chimiei metalelor ușoare și a metalelor rare, al chimiei combinațiilor complexe; studiul sărurilor minerale din R.S.S.U. și al utilizării lor industriale, precum și multe alte probleme care au importanță practică sau teoretică.

Eforturile savanților sînt îndreptate spre rezolvarea problemei obținerii polimerilor înalți, pe baza gazelor naturale și de sondă, a produselor rezultate la prelucrarea petrolului și la cocsificarea cărbunilor de pămînt. R.S.S. Ucraineană dispune de mari rezerve de gaze, petrol și cărbuni cocsificabili; totuși, pînă în prezent, această puternică bază de materii prime nu a fost utilizată pentru dezvoltarea industriei chimice, ci numai ca sursă energetică.

După Plenara din mai 1958 a C.C. al P.C.U.S., în R.S.S. Ucraineană s-au schimbat radical perspectivele dezvoltării industriei chimice, a materialelor plastice, a fibrelor sintetice etc. Pentru elaborarea bazelor științifice de obținere a compușilor macromoleculari și a monomerilor, în cadrul Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene a fost creat Institutul de chimie a polimerilor și monomerilor, cu o puternică bază experimentală. Acest institut urmărește rezolvarea problemelor sintezei și studiul produșilor macromoleculari, al materialelor plastice termostabile și al fibrelor sintetice. Pînă în prezent s-a obținut o serie de noi monomeri pe baza acidului cianuric și a copolimerilor termostabili înalți (membru corespondent al Academiei de Științe a R.S.S.U. K. A. Korneev).

În Institutul de chimie a polimerilor și monomerilor al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene se lărgesc considerabil cercetările din domeniul

chimiei petrolului, se elaborează metoda de obținere a olefinelor cu greutate moleculară medie din resurse petroliere proprii, în scopul asigurării bazei de materii prime a industriei de oxosinteză; se studiază sinteza de produse auxiliare cu activitate superficială ridicată și alte proprietăți prețioase (membru corespondent V. S. Gutîria). În orașul Donețk, la filiala Institutului de chimie organică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene se efectuează cercetări asupra sintezei organice pe baza industriei cocsochimice din Donbas.

O atenție deosebită se acordă dezvoltării cercetărilor științifice asupra chimiei produșilor naturali și fiziologic activi, care stau la baza chimioterapiei moderne, a luptei împotriva bolilor infecțioase, împotriva dăunătorilor din agricultură.

Aceste lucrări se efectuează în special în Institutul de chimie organică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene. S-a elaborat metoda de obținere a mentolului sintetic, iar din mediile de cultură a unor microorganisme s-au izolat cîteva principii foarte active.

Acad. A. V. Kirsanov conduce cu succes cercetările în domeniul chimiei compușilor organici cu fosfor și sulf. S-a descoperit o nouă clasă de substanțe — acizii iminosulfonici. Unii dintre aceștia pot avea importanță practică. S-au obținut, de asemenea, noi tipuri de compuși de fosfazoniu, s-a sintetizat o serie de derivați fosforilați ai amidinelor, printre care substanțe antibiotice active și insecticide puternice. S-a obținut un nou insecticid, foarte eficace, K-20-35, împotriva gărgăriței de sfeclă, a cărui producție se află în curs de încercare industrială.

S-a început studiul în noi direcții teoretice: chimia acizilor policlorfosfinici și chimia compușilor ioduraţi ai fosforului.

Sub conducerea acad. A. I. Kiprianov se rezolvă cu succes problema dependenței dintre culoarea și structura compușilor organici. Astfel, s-a obținut o serie de heterocicli cu azot și oxigen, în scopul sintetizării din aceștia a coloranților cianinici de diferite tipuri; s-a elaborat teoria solvatocromiei (schimbărilor de culoare a coloranților în diverși dizolvanți); s-a studiat influența asupra culorii a impedimentelor sterice în moleculele lor; s-au elaborat metodele de sinteză a noi coloranți rezistenți la acțiunea luminii, pentru vopsirea fibrelor naturale și sintetice care conțin în molecula lor fluor; s-a sintetizat un mare număr de coloranți cianinici, dintre care unii s-au dovedit a fi fotosensibilizatori foarte buni și se utilizează la fabricarea peliculelor fotografice.

În cadrul Institutului de chimie organică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene, colectivul academicianului E. A. Șilov desfășoară cercetări asupra cineticii și stereochimiei adiției acizilor bromhidric și iodhidric la olefine și acetilene, ceea ce dă posibilitatea găsirii celor mai raționale căi pentru sinteza multor produse importante. S-a descoperit și studiat acțiunea catalitică a aminoacizilor în reacțiile de enolizare a cetonelor și în condensarea substanțelor carbonilice. Rezultatele acestor cercetări prezintă interes pentru teoria proceselor biochimice și sînt legate de problema fotosintezei. L. M. Litvinenko (Harkov) a elucidat mecanismul reacției de alchilare a aminelor aromatice și a observat unele efecte catalitice neprevăzute, dar interesante ale acizilor carboxilici.

O mare importanță au cercetările acad. A. I. Brodski și ale școlii sale asupra chimiei izotopilor și teoriei structurii chimice, publicate în volumul «Chimia izotopilor» în anul 1952 și în 1958. A. I. Brodski a obținut, pentru prima dată în U.R.S.S., apa grea și concentrate de izotopi grei ai oxigenului și ai azotului și a elaborat o teorie generală de separare a izotopilor naturali. Pentru prima dată s-a studiat compoziția izotopică a apei și gheţurilor din Arctica și a precipitațiilor atmosferice. În urma studiului sistematic al schimbului hidrogenului, oxigenului, azotului și sulfului s-au stabilit mecanismul acestui schimb și dependența mobilității atomilor acestor elemente de structura chimică. Împreună cu G. P. Mikluhin și cu alți colaboratori, el a elucidat mecanismul unor reacții de oxido-reducere și tautomerie cu transport de hidrogen.

În ultimii ani, în acest laborator se studiază, cu ajutorul metodelor izotopice și cinetice, reacțiile de oxidare a substanțelor organice și neorganice, din punctul de vedere al dependenței mecanismului lor de structura chimică. S-a explicat mecanismul obținerii anodice a peracizilor și formarea la catod a apei oxigenate. S-au stabilit mecanismul formării la anod a ozonului și structura peroxizilor superiori ai uraniului și a elementelor alcalino-pămîntoase.

În prezent, A. I. Brodski continuă cercetările asupra reacțiilor radicalice, prin metoda rezonanței paramagnetice electronice; el studiază în special rolul radicalilor în acțiunea antioxidanților utilizați la fabricarea cauciucului și a polimerilor, participarea radicalilor la destrucția termică, oxidantă și radiantă a cauciucului, capronului etc. În trecut, A. I. Brodski a efectuat o serie de cercetări asupra electrochimiei soluțiilor, studiind legile dependenței potențialelor de electrod și ale caracteristicilor termodinamice în soluții de dizolvant, comportarea electroliților în soluție prin metodele optice (refracție, spectru Raman) și sărurile de mercur prin metoda electrochimică etc.

La Institutul de chimie fizică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene, doctorul în științe chimice B. I. Dain și colaboratorii săi au efectuat cercetări asupra acțiunii clorofilei și a analogilor săi — ftalocianinele — cu o serie de săruri ale metalelor grele. Combinațiile obținute au o mare sensibilitate fotochimică; au fost studiate spectrele lor de absorbție și luminescența și mecanismul reacțiilor respective. Într-o serie de cazuri s-a arătat că oxidarea și reducerea în soluții sînt însoțite de transfer intern de electroni.

În același laborator s-au efectuat primele cercetări asupra polimerizării radiante. Reactorul atomic al Institutului de fizică al Academiei R.S.S. Ucrainene oferă condiții dezvoltării lucrărilor în domeniul chimiei radiante și acțiunii radiațiilor asupra diferitelor substanțe chimice, metale și materiale.

Una dintre problemele cele mai complicate ale chimiei este alegerea catalizatorilor eficienți. Organizarea multor întreprinderi noi pentru fabricarea intermediarilor necesari în procesul de producție a materialelor plastice, rășinilor, lacurilor, solvenților, detergenților — provenite din domeniul prelucrării chimice a petrolului, cărbunelui, gazelor —, trecerea uzinelor de îngrășăminte azotoase și ale industriei organice grele existente la utilizarea materiilor prime naturale, dezvoltarea considerabilă a industriei acidului sulfuric, grăsimilor, substanțelor chimico-farmaceutice și a altor domenii industriale din R.S.S. Ucraineană — toate acestea nu sînt posibile decît dacă se dispune de catalizatori activi. Cu toate că au fost efectuate multe lucrări teoretice în domeniul catalizei, pînă în prezent alegerea catalizatorilor se face în majoritatea cazurilor empiric.

În domeniul catalizei, acad. V. A. Roiter de la Institutul de chimie fizică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene a studiat pentru prima dată cinetica reacției catalitice directe și inverse, reacții ce se găsesc în stare de echilibru. S-a demonstrat că migrarea promotorilor și impurităților în catalizatori este cauza schimbării activității lor. S-a stabilit o legătură strînsă între activitatea catalitică și proprietățile electronice ale catalizatorilor. Doctorul în științe chimice M. V. Poliakov a creat teoria mecanismului de reacție eterogen-omogen înlănțuit. Nu de mult, el a demonstrat mecanismul eterogen-omogen de oxidare a alcoolilor pe catalizatori în pat fluidizat. A fost elaborată metoda de desfășurare a catalizei în condiții standard date, în scopul studierii catalizatorilor în procesul de lucru.

Acad. V. A. Roiter a efectuat cercetări fundamentale în legătură cu studiul influenței difuziei și schimbului de căldură asupra proceselor catalizei eterogene, punînd bazele studierii în U.R.S.S. a macrocineticii. V. A. Roiter, M. Ia. Rubanik și M. T. Rusov au studiat multe reacții catalitice importante: sinteza amoniacului, oxidarea bioxidului de sulf, oxidarea naftalinei la naftochinonă și anhidridă ftalică, oxidarea acetilenei în aer, a alcoolilor și aldehidelor, sinteza oxidului de etilenă, a acroleinei, a izobutanolului, polimerizarea stirenului etc. Unele dintre aceste lucrări au fost aplicate practic în industrie.

Profesorul D. N. Strajesko a studiat cataliza acidă prin ionii de hidrogen în strat adsorbit a unei serii de cărbuni și rășini. S-a demonstrat astfel că în acest caz cărbunele oxidat este un catalizator efectiv. Profesorul V. I. Atroscenko de la Institutul politehnic din Harkov a studiat cinetica proceselor tehnologice ale catalizei eterogene în domeniul chimiei de bază.

În legătură cu sarcinile trasate referitoare la asigurarea principalelor domenii industriale cu metale ușoare și cu metale rare, în ultimul timp, în R.S.S. Ucraineană s-au extins considerabil cercetările asupra chimiei metalelor ușoare și metalelor rare.

O deosebită importanță a fost acordată acestei probleme în Institutul de chimie generală și neorganică al Academiei de Științe a U.R.S.S. Trebuie subliniată elaborarea metodelor originale de determinare a microimpurităților în diversele metale, pe baza determinării spectrofotometrice a densității optice a soluțiilor, a reacțiilor de luminescență și a altor procedee. Un progres considerabil s-a realizat în domeniul fotometriei de flacără (acad. A. K. Babko, doctor în științe chimice V. A. Nazarenko și candidat în științe chimice N. S. Poluektov).

În legătură cu problema obținerii și rafinării metalelor ușoare și metalelor rare, acad. I. K. Delimarski și doctorul în științe chimice B. F. Markov au efectuat cercetări fundamentale asupra teoriei potențialelor de electrod, termodinamicii, polarografiei și cineticii proceselor de electrod în electroliți topiți. Pe baza acestor cercetări s-au elaborat metode noi de obținere și rafinare a metalelor, precum și procedee pentru galvanizare prin electroliza sărurilor topite.

S-au obținut succese considerabile în domeniul perfecționării tehnologiei unei serii de metale rare (doctor în științe chimice I. A. Șeka), precum și în problema obținerii unor metale de mare puritate (cadmiu, zinc, crom etc.).

Problemele de bază ale chimiei metalelor ușoare și a metalelor rare în R.S.S. Ucraineană se studiază în special în Institutul de chimie generală și anorganică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene, iar în ceea ce privește metodele de îmbogățire a materiilor prime minerale, în Institutul de resurse minerale al Academiei de Științe al R.S.S. Ucrainene, se studiază printre altele elaborarea procedeelor de îmbogățire a materiei prime și a produșilor secundari din industria pentru obținerea de concentrate și extragerea metalelor, prelucrarea complexă a minereurilor polimetalice și elaborarea de noi procedee pentru obținerea unor metale pure.

După fundamentarea experimentală a metodei de descompunere a minereurilor care conțin aluminiu, la temperatură joasă, prin topire alcalină, în prezent se cercetează metode pentru perfecționarea tehnologiei obținerii tetraclorurii și bioxidului de titan etc.

Lucrări asupra elaborării de noi metode de analiză a metalelor rare se efectuează la catedrele universităților din Kiev și Dnepropetrovsk, precum și într-o serie de institute tehnologice.

Chimiștii din R.S.S. Ucraineană au obținut în ultimii ani succese în cercetarea domeniului combinațiilor complexe. Aceste cercetări se fac în direcția dezvoltării teoriei combinațiilor complexe, a elaborării de metode de cercetare și a studierii grupelor separate de combinații complexe, precum și a stării ionilor complecși în soluție.

O însemnătate mare au avut lucrările lui Ia. A. Fialkov (decedat în 1958) asupra studiului polihalogenurilor, polisulfurilor, derivaților perhalogenați, halogenurilor binare de fosfor, antimoniu etc. și cercetările fundamentale efectuate de A. K. Babko asupra bazelor analizei fizico-chimice a soluțiilor substanțelor complexe, precum și a bazelor teoretice ale analizei colorimetrice.

În Institutul de chimie generală și anorganică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene s-a

elaborat teoria unor metode noi de separare a elementelor pămînturilor rare și s-au studiat combinațiile complexe ale elementelor pămînturilor rare cu diverși lianți organici. S-au studiat condițiile analizei fizico-chimice a complecșilor formați prin interacțiunea cationilor puternic hidrolizați cu anionii acizilor slabi. S-au făcut o serie de generalizări asupra studiului clorurilor bazice și oxizilor hidratați ai elementelor din subgrupa scandiului.

S-au studiat proprietățile optice ale unor combinații și s-au determinat constantele de nestabilitate ale unor complecși (prof. N. P. K o m a r, Universitatea din Harkov), s-au studiat selenocianații, complecșii binari și ternari de zirconiu, reniu, staniu etc. (Universitatea din Kiev), proprietățile sărurilor izomere de crom și viteza de trecere a ionilor sulfat din sfera interioară în sfera exterioară (Universitatea din Odesa), combinațiile cu oxiacizii (Universitatea din Lvov). La Dnepropetrovsk se dezvoltă cercetările asupra metalelor platinice și asupra combinațiilor complexe ale borului și fluorului (prof. I. G. R î s s).

Un aport valoros în domeniul chimiei îl au lucrările asupra electrochimiei soluțiilor efectuate de N. A. I z m a i l o v, membru corespondent al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene (decedat în 1961), și colaboratorii săi la Universitatea din Harkov, care au propus o teorie unitară a disociației electrolitice, bazată — spre deosebire de celelalte teorii — pe energia de interacțiune a ionilor și moleculelor substanțelor dizolvate cu solventul, dovedindu-se unitatea de acțiune a solventului asupra tuturor proprietăților electroliților.

În anul 1959 a apărut lucrarea « Electrochimia soluțiilor » de N. A. I z m a i l o v, premiată cu premiul D. I. Mendeleev. S-a elaborat, de asemenea, teoria utilizării mediilor neapoase în scopuri analitice, cea mai completă teorie a titrării neapoase; în afară de aceasta, s-au studiat proprietățile ioniților ca electroliți macromoleculari polivalenți. Aceste cercetări au permis dezvoltarea teoriei generale a ioniților ca electroliți macromoleculari, pe baza teoriei generale a electroliților și teoriei influenței solvenților asupra schimbului ionic.

S. S. U r a z o v s k i, membru corespondent al Academiei de Științe din Harkov (decedat în 1960), a creat o teorie a polimorfismului molecular, efectuînd, de asemenea, o serie de cercetări interesante asupra topochimiei și chimiei fizice a corpului solid. Monografia sa « Polimorfismul molecular » (1956), dedicată studiului fenomenelor de variație a structurii chimice fine a moleculelor în faze condensate și în soluții, este prima cercetare sistematică care contribuie la dezvoltarea învățăturii lui A. M. B u t l e r o v asupra structurii chimice a moleculelor.

Acad. V. I. D a n i l o v și elevul său profesorul A. Z. G o l i k de la Universitatea din Kiev au studiat structura și proprietățile fizico-chimice ale multor lichide, prin metode roentgenografice, reologice etc.

O dezvoltare deosebită în R.S.S. Ucraineană, în special în perioada de după război, au căpătat cercetările de chimie coloidală referitoare la rezolvarea problemei « Caracterul liofil și stabilitatea sistemelor disperse ». Lucrările de bază sînt efectuate în patru laboratoare de chimie coloidală din Institutul de chimie generală și anorganică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene.

Acad. A. V. D u m a n s k i și elevii săi au efectuat cercetări interesante în direcția studiului interacțiunii diferitelor faze disperse (silicagel, combinații macromoleculare, minerale argiloase, metale coloidale etc.) cu diferite medii dispersante. În funcție de lichidul legat și de valoarea umectării (sorbției) se apreciază gradul de liofilitate al suprafeței corpurilor studiate. S-ar părea că, datorită diferenței naturii chimice a acestor sisteme disperse, energia de interacțiune cu apa, la umectare completă, este aceeași și în medie egală cu 80 cal/l apă legată (regula lui Dumanski).

S-a dovedit formarea stratului monomolecular de apă legată, pe suprafața coloizilor hidrofili prin legături de hidrogen, s-a fundamentat teoretic metoda de evaluare a capacității de reacție a unor sisteme și s-a calculat numărul de molecule de apă care se pot adiționa la radicalii compușilor macromoleculari în funcție de lungimea catenei hidrocarbonate. S-au studiat multe proprietăți ale sistemului săpun-apă în sistemele disperse ale săpunului cu mediul de hidrocarbură, s-a stabilit pentru prima dată fenomenul de electroosmoză; sub același aspect s-au studiat fenomenele de solubilizare, precum și influența cîmpului electric asupra formării structurii sistemelor disperse plastice (unsori consistente).

Utilizarea metodei de măsurare a constantelor dielectrice la studiul sistemelor coloidale a permis stabilirea caracterului interacțiunii fazei disperse cu mediul dispersant, dependența dintre constanta dielectrică a sistemelor disperse și proprietățile superficiale, calcularea cantității de apă legată dintr-o serie de coloizi hidrofili. Cercetările fundamentale asupra acestor probleme sînt generalizate în cartea lui A. V. D u m a n s k i « Liofilitatea sistemelor disperse » (1960) și în lucrarea de disertație a prof. O. D. K u r i l e n k o « Cercetările sistemelor disperse prin metoda de măsurare a constantelor dielectrice » (1951).

S-au elaborat noi metode de obținere a zolilor metalici în diferite medii organice, s-a studiat mecanismul protecției și stabilizării zolilor metalici cu ajutorul substanțelor macromoleculare și s-au propus căile de utilizare a acestor sisteme în diferitele domenii ale tehnicii. Despre aceste cercetări tratează monografia doctorului în științe chimice E. M. N a t a n s o n « Metale coloidale » (1959).

Cercetările complexe asupra chimiei coloidale a mineralelor și chimiei fizice a sistemului argilă-apă au permis explicarea caracterului liofil, proprietățile de structură și sorbție, precum și proprietățile elastice-plastice și vîscoase ale acestor sisteme și fundamentarea teoretică a utilizării lor drept catalizatori, sorbenți, ingredienți și plastifianți. Rezultatele acestor cercetări au fost expuse de autorul lucrării de față, în cartea « Caracterul hidrofil al argilelor și al mineralelor argiloase » (1961).

În Institutul de chimie fizică al Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Ucrainene s-au efectuat cercetări interesante sub conducerea candidatului în ştiinţe chimice I. E. Neimark asupra obţinerii sorbenţilor sintetici hidrofili cu structuri date şi asupra influenţei modificării chimice şi geometrice a sorbenţilor asupra proprietăţilor adsorbante; s-au sintetizat zeoliţi artificiali, care sînt agenţi de uscare foarte eficienţi şi adsorbanţi pentru separarea cromatografică a amestecurilor complexe. Prof. D. N. Strajesko a efectuat cercetări valoroase asupra adsorbţiei de schimb ionic şi asupra structurii stratului adsorbit în soluţii. Adsorbanţii preparaţi se utilizează în diverse domenii industriale.

În institutele de învăţămînt superior din R.S.S. Ucraineană s-au realizat o serie de cercetări importante asupra chimiei coloidale. S-a studiat mecanismul reacţiilor chimice în emulsii, s-au pus bazele teoriei polimerizării în emulsie, s-au elaborat metode de obţinere a pulberilor fine de polimeri (prof. A. I. Iurjenko — Universitatea din Odesa), s-a studiat procesul de coagulare a zolurilor liofobe şi s-a stabilit natura îmbătrînirii lor prin interacţiunea diferiţilor electroliţi (prof. I. M. Glazman — Institutul tehnologic de industrie uşoară din Kiev), s-a formulat teoria adsorbţiei de schimb a cationilor de diverse valenţe în diverse medii (docent A. T. Davîdov — Universitatea din Harkov), s-au studiat proprietăţile tehnice ale argilelor în lumina concepţiilor chimice-coloidale (prof. G. V. Kukolev — Institutul politehnic din Harkov) etc.

Rezultate bune au fost obţinute în problema purificării apelor potabile şi a apelor reziduale industriale în Institutul de chimie generală şi anorganică al Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Ucrainene (membru corespondent L. A. Kulskii).

R.S.S. Ucraineană este bogată în zăcăminte de săruri de potasiu şi magneziu, sulf, ghips, fosforiţi, şisturi bituminoase, sorbenţi naturali minerali şi alte minereuri; dispune, de asemenea, de resurse neorganice sau deşeuri din agricultură sau din industria lemnului. Utilizarea raţională a acestora va contribui la progresul tehnic şi la creşterea productivităţii muncii sociale.

În marile institute de cercetări se studiază problema utilizării rezervelor inepuizabile de săruri din lacul Sivaş (Crimeea). S-au cercetat compoziţia chimică şi proprietăţile fizice ale saramurilor, s-au elaborat schemele tehnologice de producţie a oxidului de magneziu, bromului şi a sărurilor sale, ghipsului, clorurii şi sulfatului de magneziu. Schema complexă de prelucrare a sărurilor cuprinde combinarea metodelor de evaporare solară şi industrială a saramurii.

Sărurile de magneziu constituie cea mai importantă materie primă pentru producţia oxidului de magneziu, din care se fabrică materialele refractare solicitate de industria metalurgică. Cerinţele mari de materiale refractare — produse ceramice şi materiale liante — au contribuit la dezvoltarea cercetărilor fizico-chimice asupra silicaţilor, cît şi la sinteza de noi materiale cu rezistenţă foarte ridicată la şoc şi la temperatură. Lucrări importante în această direcţie au fost efectuate în perioada antebelică de către acad. P. P. Budnikov, care a lucrat în acea vreme în R.S.S. Ucraineană. El a pus bazele fizico-chimice ale transformării diferiţilor silicaţi naturali în materiale de construcţie, a studiat condiţiile de sinteză a lianţilor şi a obţinut noi mărci de ciment şi de materiale refractare etc.

În Institutul de materiale refractare (Harkov), A. S. Berejnaia a elucidat reacţia de formare a numeroşi silicaţi de tipul forsteritului, a pus bazele fizico-chimice ale materialelor refractare pe bază de magneziu în fază solidă şi a studiat structurile cristaline ale siliciului. Aceste ultime cercetări sînt cuprinse în monografia «Siliciul şi sistemele sale binare» (1958).

În cadrul cercetărilor Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Ucrainene, o dezvoltare considerabilă o are geochimia. Astfel se studiază cu rezultate bune compoziţia izotopică a elementelor chimice în scoarţa pămîntului şi vîrsta absolută a formaţiilor geologice în scoarţa pămîntului (acad. N. P. Semenenko şi membru corespondent E. S. Burkser de la Institutul de ştiinţe geologice); în colaborare cu acad. A. I. Brodskii, de la laboratorul de electrometrie de masă din cadrul Institutului de chimie fizică, se cercetează sistematic vîrsta minereurilor prin metoda radiometrică (prin metoda plumbului sau argonului).

În Institutul de chimie fizică (acad. A. I. Brodskii), s-a realizat o creştere considerabilă a preciziei în reproductibilitatea analizelor prin spectrograful de masă, datorită elaborării şi utilizării noilor surse ionice.

★

Această sumară trecere în revistă a realizărilor oamenilor de ştiinţă din R.S.S. Ucraineană ilustrează numai succesele în direcţiile de bază ale chimiei, care decurg din sarcinile teoretice şi practice. Nici pe departe nu s-au enumerat numeroasele cercetări ale catedrelor din institutele superioare de învăţămînt şi din institutele departamentale, care aduc o contribuţie deosebit de preţioasă în dezvoltarea economiei naţionale.

Realizările în domeniul chimiei în R.S.S. Ucraineană se datoresc în parte şi colaborării rodnice şi strînse cu savanţii din celelalte republici sovietice socialiste, cît şi rolului coordonator al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., ale cărei şcoli ştiinţifice constituie o mîndrie a U.R.S.S.

Mulţi chimişti ucraineni menţin un contact strîns cu institutele ştiinţifice străine şi cu numeroşi savanţi străini. Deosebit de plăcut este să subliniem dezvoltarea colaborării ştiinţifice cu savanţii din Republica Populară Romînă, unde există şcoli de chimie, cu direcţii de cercetare originale.

Realizările savanţilor romîni în domeniul chimiei sînt aplicate în ţara noastră, şi în mod special în R.S.S. Ucraineană, iar extinderea contactelor şi a colaborării ştiinţifice a influenţat favorabil atît dezvoltarea ştiinţei romîneşti cît şi sovietice.

Propunerea Revistei de Chimie de a face cunoscute cititorilor săi direcţiile de cercetare ale chimiei din R.S.S. Ucraineană constituie o contribuţie valoroasă în sensul celor menţionate şi este bine primită de toţi chimiştii din R.S.S. Ucraineană.

Metode moderne de prăjire a concentratelor cuproase

I

Angela Triandaf, V. Mavromati și Fl. Olaru

Prăjirea concentratelor cuproase se efectuează, în majoritatea țărilor mari producătoare de cupru, aproape în exclusivitate în amestec cu fondanții necesari topirii, în cuptoare cu mai multe vetre [8—12] tip Wedge sau Hereshoff, cu productivități cuprinse între 150 și 300 t șarjă/24 h.

Datorită dezavantajelor pe care le prezintă această metodă, precum și dezvoltării și aplicării pe scară întinsă, cu rezultate mult superioare, a procesului de prăjire în strat fluidizat la diferite concentrate sulfuroase, în ultimii zece ani s-a studiat prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în instalații experimentale în U.R.S.S. și s-a construit în R. P. Bulgaria, la Pridop-Zlatița, o uzină bazată pe acest principiu. Indicii tehnici obținuți în aceste instalații sînt prezentați, comparativ cu cei obținuți la prăjirea concentratelor cuproase în cuptoare mecanice, în tabela 1 (coloanele 3—13).

Din analiza indicilor prezentați în tabela 1 rezultă următoarele:

— Cuptoarele mecanice ating productivități maxime de 4,5 t/m²/24 h la prăjirea șarjelor bogate în cupru (16% Cu) (tabela 1, rîndul 7, coloanele 9 și 10) și de 9,8 t/m²/24 h la prăjirea șarjelor cu conținut

Tabela 1

INDICI TEHNICI REALIZAȚI LA PRĂJIREA CONCENTRATELOR CUPROASE

Nr. crt.	Caracteristici	U/M	Uzinele										
			U.R.S.S. I	U.R.S.S. II	U.R.S.S. III	Kopper Kliff	Flin Flon	Arizona	D. Affin. Hamburg	Gh. Doja R.P.R.	SUMZ I	SUMZ II	R P. Bulgaria
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Tipul și dimensiunile cuptorului	m	Polic-tajat 7 vetre Ø int. 7,63	Polie-tajat 10 vetre Ø int. 6,1	Polie-tajat 10 vetre Ø int. 6,5	Polie-tajat 11 vetre Ø int. 6	Polie-tajat 10 vetre Ø int. 6	Polie-tajat 10 vetre Ø int. 6,15	Polie-tajat 11 vetre Ø int. 6,5	Polie-tajat 9 vetre Ø int. 5,02	Strat fluidi-zat Ø int. 1,95	Strat fluidi-zat Ø int. 1,95	Strat fluidi-zat Ø int. 4
2	Conținutul în sulf al șarjei	%	24,3	23,7	28,7	28	26–28,7	25,5	23	32,4	32	32	31
3	Conținutul în sulf al materialului prăjit	%	11,8	10,8	13,3	16	13,3	12,9	16–17	—	—	—	10–11
4	Conținutul în cupru al materialului prăjit	%	—	—	—	—	8	9,73	16–17	16	—	—	16
5	Gradul de desulfurare	%	55,8	45,0	60,6	—	53	—	30	65	70,4	65–81	—
6	Productivitatea cuptorului	t/24 h	295	210	275–325	200	270	180	150	—	23,8	113	—
7	Productivitatea raportată la secțiunea cuptorului	t/m²/24h	6,5	7,3	8–9,8	7	9,5×11,5	6,2	4,5	2,1–2,3	8	38	14–15
8	Temperatura maximă în cuptor	°C	760–810	—	—	—	760–810	760	—	800–850	800	800	720
9	Temperatura materialului prăjit	°C	590–670	538	—	—	550	535	—	540	—	—	—
10	Consum de combustibil	%	2–4	0	1,8 cărbune praf	—	1,8–3,7 cărbune praf	1,8–3	—	—	—	—	—
11	Depresiune în cuptor	mm C.A	5	3–5	—	—	3–5	5	—	—	—	—	—
12	Antrenări de praf față de șarjă	%	5	9–13	—	—	9–12	—	—	10	78–80	38–42	20–80
13	Conținut de SO_2 în gaze prăjire	%	5	4.8	—	—	5	5	—	6–7	14	14	11,5–12,5

redus în cupru (tabela 1, rîndul 7, coloanele 5—7).

— Cuptoarele de prăjire în strat fluidizat pornesc de la productivităţi minime, de 8 t/m²/24 h, pentru şarje cu conţinut redus în cupru şi ating productivităţi maxime, de 14—15 t/m²/24 h, la şarje cu conţinuturi ridicate în cupru (16% cupru) (tabela 1, rîndul 7, coloanele 11 şi 13).

Pe şarje peletizate se ating productivităţi de 38 t/m²/24 h.

— Concentraţia în SO_2 a gazelor rezultate la prăjire este mai coborîtă în cazul folosirii cuptoarelor mecanice faţă de cuptoarele de prăjire în strat fluidizat (5—6% SO_2 faţă de 12—14% SO_2) (tabela 1, rîndul 13).

Pe lîngă indicii tehnici superiori realizaţi în cuptoarele de prăjire în strat fluidizat, acest proces prezintă încă o serie de avantaje, cum sînt:

— posibilitate de mărire a productivităţii;

— construcţie simplă a cuptorului şi regie de secţie mică;

— posibilitate de automatizare a procesului;

— posibilitate de utilizare a căldurii rezultate din reacţia de oxidare a sulfurilor.

Din cele arătate rezultă că avantajele prăjirii în strat fluidizat a concentratelor cuproase sînt evidente. Dacă totuşi această metodă nu s-a extins în ţările mari producătoare de cupru, aceasta se datoreşte faptului că nu s-au creat unităţi noi şi că în prezent se studiază metode de prelucrare a concentratelor cuproase după scheme simplificate (topire în suspensie, topire ciclonară), la care însă nu se cunosc precis rezultatele.

Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase într-o instalaţie experimentală ICECHIM

Datorită avantajelor pe care le prezintă prăjirea în strat fluidizat a diferitelor concentrate sulfuroase în comparaţie cu prăjirea lor în cuptoare mecanice şi datorită rezultatelor bune obţinute la prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în instalaţiile experimentale din U.R.S.S. şi în cuptorul industrial din R. P. Bulgaria, în cadrul ICECHIM s-a trecut la studierea în fază experimentală a prăjirii în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere, în vederea topirii lor în cuptoare cu vatră.

Încercările de prăjire în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere s-au efectuat într-o instalaţie experimentală, folosindu-se un cuptor de prăjire cu diametrul util de 420 mm, înălţimea de 2 800 mm, prevăzut cu cicloane pentru desprăfuire.

A. *Consideraţii asupra materiei prime*

Materia primă folosită în încercări a fost constituită din două tipuri de concentrate cuproase (A = = 22,39% Cu şi B = 14,3% Cu), două tipuri de pirite aurifere (A = 24,8 g/t Au şi B = 12,1 g/t Au) şi fondanţi (cuarţ şi calcar).

Compoziţia chimică şi granulometrică a materialelor supuse prăjirii este arătată în tabelele 2 şi 3.

B. *Modul de lucru*

Încercările de prăjire au fost efectuate în condiţii diferite de lucru pentru a se stabili:

— modul de comportare a concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere cu sau fără amestec de fondaţi;

— condiţiile de obţinere a materialului prăjit cu un conţinut în sulf atît cît este necesar operaţiei ulterioare de topire;

— condiţiile optime de conducere a procesului în mod avantajos din punct de vedere tehnic şi economic.

Tabela 2

Nr. crt.	Denumirea materialelor	Compoziţia chimică, %										g/t	
		Cu	Fe	Zn	Pb	S	As	Sb	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Au	Ag
1	Concentrat cupros tip *A*	22,39	33,00	2,31	0,23	32,00	—	—	8,39	—	1,19	urme	12,50
2	Concentrat cupros tip *B*	14,30	31,92	4,85	0,78	39,80	0,22	urme	5,31	—	2,70	0,70	8,10
3	Concentrat piritos tip *A*	3,00	37,03	—	—	36,70	—	—	11,11	—	0,63	24,80	297,0
4	Concentrat piritos tip *B*	0,30	46,08	0,85	2,35	51,00	0,50	0,33	1,85	—	1,60	12,10	80,50
5	Cuarţ	—	4,58	—	—	—	—	—	79,50	1,12	2,30	3,80	89,00
6	Calcar	—	1,40	—	—	—	—	—	4,37	49,00	0,30	—	—

Tabela 3

Nr. crt.	Denumirea materialelor	Materialul trecut prin sită	Ochiurile sitei folosite, mm									
			+0,50	−0,50 +0,25	−0,25 +0,16	−0,16 +0,12	−0,12 +0,10	−0,10 +0,09	−0,09 +0,075	−0,075 +0,06	−0,06	Diametrul mediu, mm
1	Concentrat cupros tip *A*	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Concentrat cupros tip *B*	%	1,5	2,0	4,0	4,5	5,0	7,0	12,0	6,0	57,5	0,091
3	Concentrat piritos tip *A*	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	Concentrat piritos tip *B*	%	1,3	4,0	9,4	10,7	9,7	8,8	14,5	9,3	32,0	0,112
5	Cuarţ	%	—	55,0	—	11,2	4,3	—	3,0	3,0	20,6	0,21
6	Calcar	%	—	44,0	—	7,6	2,4	—	4,2	4,2	35,2	0,175

Din punct de vedere al compoziției și modului de pregătire a șarjei, încercările s-au efectuat în trei variante, și anume:

a) Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere fără fondanți.

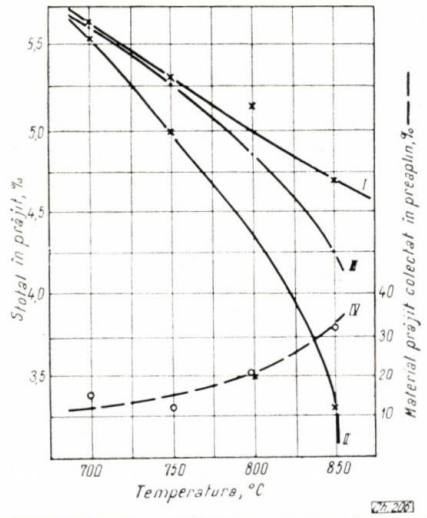


Fig. 1. Variația conținutului în sulf al materialului prăjit în funcție de temperatură.

b) Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere și fondanți (nepeletizate).

c) Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere și fondanți (peletizate).

a) **Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere fără fondanți.** Încercările de prăjire în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere fără fondanți s-au efectuat ca încercări preliminare pentru stabilirea parametrilor (temperatură în strat, debit de alimentare, consumuri de aer etc.) necesari încercărilor ulterioare de prăjire.

Avînd în vedere că în viitor se prevede micșorarea cantității de pirită auriferă, sau chiar eliminarea ei totală din fluxul de prelucrare a concentratelor cuproase, încercările de prăjire au fost efectuate pe două tipuri de amestec:

— amestec tip *A*, format din 66% concentrat cupros tip *A* și 34% pirită tip *A*;

— amestec tip *B*, format din 85% concentrat cupros tip *B* și 15% pirită tip *B*.

Compoziția chimică a celor două amestecuri a fost:

	Cu, %	Fe, %	S, %	Au, g/t	Ag, g/t
Amestec tip *A*	16	34	33,75	8,4	100
Amestec tip *B*	12	32,2	41	1,9	12

În încercările de prăjire efectuate pe cele două tipuri de amestecuri s-au variat următorii parametri:

— temperatura materialului în strat;

— productivitatea cuptorului;

— cantitatea de aer folosită la prăjire.

Condițiile de lucru și rezultatele obținute la prăjire sînt arătate în tabela 4, încercările I—XX, și în curbele din figurile 1 și 2.

1. *Influența temperaturii asupra desfășurării procesului de prăjire.* Din analiza datelor obținute la prăjire în condiții variabile de temperatură (700, 750, 800 și 850°C) (tabela 4, încercările I, II, III și IV, și curbele din figurile 1 și 2) rezultă următoarele:

— Conținutul în sulf total al materialului prăjit colectat în preaplin și ciclon scade o dată cu creșterea temperaturii (curbele *I*, *II*, *III* din fig. 1 și tabela 4). Scăderea conținutului în sulf total al materialului prăjit cu ridicarea temperaturii se datorește creșterii intensității reacțiilor de oxidare, îndepărtării sulfului labil și descompunerii unei părți din cantitatea de sulfați formați în timpul prăjirii.

— Descompunerea sulfaților o dată cu creșterea temperaturii în strat, marcată prin micșorarea conținutului în sulf ca sulfat al materialului prăjit, se observă mai bine în cazul materialului colectat în preaplin, deoarece acesta, avînd o granulație mai mare, rămîne un timp mai îndelungat în cuptor.

Astfel, în încercările efectuate, conținutul în sulf ca sulfat al materialului colectat în preaplin a scăzut de la 1,5 la 0,78% pentru o creștere a temperaturii materialului în strat de la 700 la 850°C (fig. 2, curba *II*).

— Pentru aceeași ridicare a temperaturii materialului în strat, cantitatea de material prăjit colectat în preaplin crește de la 16 la 32,5% față de totalul materialului prăjit (ciclon + preaplin), datorită tendinței de lipire a particulelor în strat (fig. 1, curba *IV*).

După aspectul curbei, acest fenomen de lipire a particulelor apare în mod vizibil la temperaturi superioare temperaturii de 800°C, devenind o piedică în desfășurarea procesului la temperaturi superioare temperaturii de 850°C, cînd materialul se aglomerează, fluidizarea oprindu-se.

Încercările efectuate în condiții variabile de temperatură au arătat că procesul fluidizării poate fi condus fără pericol de aglomerare a materialului în strat la temperaturi cuprinse între 700 și 850°C; ridicarea

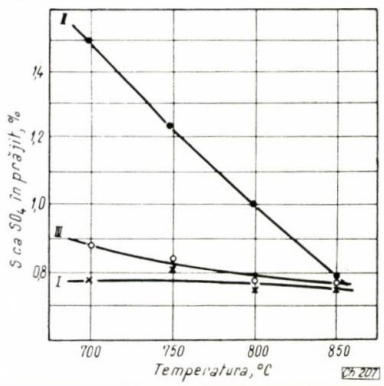


Fig. 2. Variația conținutului în sulf ca sulfat în funcție de temperatură.

temperaturii materialului în strat influențează asupra lipirii particulelor și deci mărește cantitatea de material prăjit evacuată prin preaplinul instalației; temperatura la insuficiențe de aer are o influență neînsemnată asupra desulfurării materialului în strat.

2. *Influența productivității asupra desfășurării procesului de prăjire.* Pentru a stabili influența productivității asupra desfășurării procesului de prăjire, s-au

efectuat o serie de încercări de prăjire pe cele două tipuri de amestec (*A* și *B*), în care s-a variat productivitatea între 10,3 t/m²/24 h și 13,7 t/m²/24 h pentru amestecul *A* și între 6,9 t/m²/24 h și 13,7 t/m²/24 h pentru amestecul *B* (tabela 4, coloanele 7—14, rîndul 2).

— Datorită faptului că în încercările de prăjire efectuate în condiții diferite de temperatură, s-a folosit o cantitate prea mare de aer (1 100 m³/t), ceea ce a dus la obținerea unui material prăjit prea mult desulfurat, în această serie de încercări procesul a fost condus la temperatura de 800°C, folosindu-se un consum de aer de 860 m³/t pentru amestecul tip *A* (ceea ce reprezintă 50% din aerul teoretic necesar unei oxidări totale sau 86% din aerul teoretic calculat pentru obținerea unui material prăjit în care raportul S/Cu să fie 0,9) și 1 000 m³/t pentru amestecul tip *B* (ceea ce reprezintă 50% din aerul teoretic necesar unei oxidări totale sau 75% din aerul teoretic calculat pentru obținerea unui material prăjit în care raportul S/Cu să fie 0,9).

Din analiza încercărilor efectuate în condiții variate de productivitate (tabela 4, încercările V—XII) au rezultat următoarele:

— În cazul încercărilor de prăjire efectuate pe amestec tip *A*, la o creștere a productivității cuptorului de la 10,3 t/m²/24 h la 13,7 t/m²/24 h, conținutul în sulf total al materialului prăjit colectat în ciclon crește foarte puțin, de la 16,8 la 17%, conținutul în sulf total al materialului colectat în preaplin rămîne practic constant (6,48—6,36%), iar conținutul în sulf total (media ponderată) al materialului prăjit luat în totalitatea sa (prăjit ciclon + prăjit preaplin) crește puțin, de la 13,84 la 14,28%, datorită creșterii cantității de material prăjit colectat în ciclon, rezultat

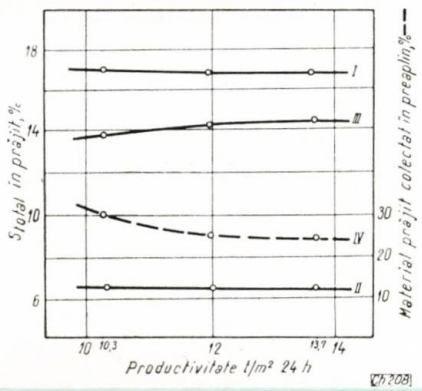


Fig. 3. Influența productivității asupra desulfurării materialului (amestec *A*).

al măririi vitezei gazelor în cuptor de la 0,103 la 0,136 m/s (fig. 3, curba *IV*).

— În cazul încercărilor de prăjire efectuate pe amestec tip *B* (fig. 4), la o creștere a productivității cuptorului de la 6,9 t/m²/24 h la 13,7 t/m²/24 h, conținutul în sulf total al materialului colectat în ciclon rămîne aproape constant în jurul cifrei de 19,2% (curba *I*), conținutul în sulf total al materialului colectat în preaplin scade de la 14,55 la 9,20% (curba *II*), iar conținutul în sulf total (media ponderată) al materialului prăjit luat în totalitatea sa

Tabela 4

Nr. crt.	Caracteristici	U M	Influența temperaturii				Influența productivității cuptorului								Influența consumului de aer							
							Amestec tip *A*			Amestec tip *B*					Amestec tip *A*					Amestec tip *B*		
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
1	Temperatura în strat	°C	700	750	800	850	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
2	Productivitatea	t/m²/24 h	9,25	9,25	9,25	9,25	10,3	12	13,7	6,9	8,6	10,3	12	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7
3	Consumul de aer	m³/t	1100	1100	1100	1100	860	860	860	1000	1000	1000	1000	1000	690	745	775	860	860	1000	1100	1200
4	Consumul de aer față de cel teoretic necesar unei oxidări totale	%	65	65	65	65	50	50	50	50	50	50	50	50	40	43	45	50	50	50	55	60
5	Viteza aerului rece în cuptor	m/s	0,119	0,119	0,119	0,119	0,103	0,119	0,136	0,079	0,099	0,119	0,139	0,158	0,109	0,120	0,123	0,136	0,136	0,158	0,174	0,190
6	Conținut în S în materie primă	%	33,75	33,75	33,75	33,75	33,75	33,75	33,75	40,97	40,97	40,97	40,97	40,97	33,75	33,75	33,75	33,75	33,75	40,97	40,97	40,97
7	Material prăjit colectat în ciclon	%	84	87,7	80	67,5	70	75	76	40	65	70	78	80	55	60	65	70	70	80	80	80
8	Material prăjit colectat în preaplin	%	16	12,3	20	32,5	30	25	24	60	35	30	22	20	45	40	35	30	30	20	20	20
9	Conținut în sulf și cupru al prăjitului colectat în ciclon	S_{total}	5,66	5,31	5,15	4,70	17,03	16,83	16,80	19,14	19,57	19,66	19,40	19,20	21,82	21,20	20,05	16,8	17,23	19,20	16,87	14,45
		S_{SO_4}	0,77	0,81	0,75	0,75	0,34	0,45	0,17	0,16	0,17	0,12	0,20	0,26	0,30	0,17	0,26	0,17	0,17	0,26	0,74	1,04
		Cu	20,55	19,85	20,20	19,50	—	—	—	—	—	—	—	—	19,50	20	20,5	19,8	20	16,17	15,50	15,57
10	Conținut în sulf și cupru al prăjitului colectat în preaplin	S_{total}	5,56	5,01	3,5	3,33	6,48	6,39	6,36	14,55	13,34	11,90	9,20	9,28	12,68	10,04	8,51	6,36	6,36	9,28	7,06	7,02
		S_{SO_4}	1,50	1,23	0,94	0,78	0,78	0,52	1,05	2,11	0,29	0,70	0,70	0,59	1,58	0,57	0,66	1,05	1,10	0,59	2,02	2,01
		Cu	19,24	19,60	18,90	19,20	—	—	—	—	—	—	—	—	19,90	19,8	20	18,90	19,45	12,23	14,68	14,31
11	Conținut în sulf și cupru al prăjitului, media ponderată	S_{total}	5,65	5,27	4,82	4,24	13,84	14,25	14,28	16,36	17,40	17,30	17,15	17,20	17,70	16,70	15,90	13,61	14,01	17,20	14,91	12,95
		S_{SO_4}	0,88	0,84	0,78	0,76	0,38	0,47	0,43	1,33	0,20	0,11	0,30	0,33	0,87	0,33	0,39	0,43	0,45	0,33	0,99	0,93
		Cu	20,2	19,83	19,94	19,42	19,83	20,71	19,97	14,86	14,93	15,50	15,00	15,40	19,70	19,9	20,05	19,5	19,8	15,40	15,33	15,31
12	Raport S/Cu în prăjit	%	0,27	0,26	0,24	0,22	0,69	0,69	0,70	1,10	1,13	1,12	1,14	1,12	0,91	0,84	0,79	0,70	0,71	1,1	0,97	0,85
13	Grad de desulfurare	%	—	—	—	—	64,6	64,4	64,4	66	64	64,1	64,3	64,2	55,6	60,5	60	65,3	64,6	64,2	69,1	73,2
14	SO_2 în gaze	%	—	—	—	—	13	13	13	13	13	13,2	13,5	13,8	13,2	13	13	13	12,8	13,5	13,5	13,2

(prăjit ciclon + prăjit preaplin) creşte de la 16,4 la 17,2% (curba *III*), ca o consecinţă a măririi vitezei gazelor în cuptor şi deci a micşorării cantităţii de material prăjit colectat în preaplin (curba *IV*).

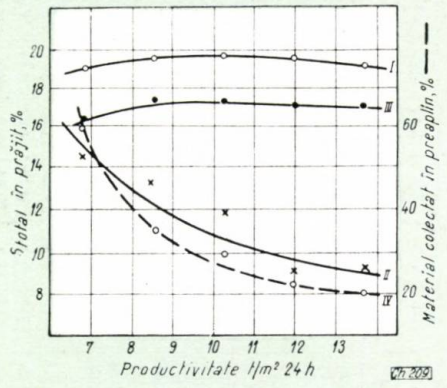


Fig. 4. Influenţa productivităţii asupra desulfurării materialului (amestec *B*).

În concluzie, încercările efectuate au arătat că variaţia productivităţii cuptorului în limitele studiate nu influenţează practic de loc, sau influenţează într-o măsură neînsemnată, gradul de desulfurare a materialului, raportul S/Cu în prăjit şi concentraţia în SO_2 a gazelor rezultate la prăjire (tabela 4, rîndul 12, 13, 14, încercările V—XII). Creşterea productivităţii influenţează asupra raportului dintre materialul prăjit colectat în preaplin şi ciclon datorită măririi vitezei aerului în cuptor.

3. *Influenţa cantităţii de aer introdus la prăjire asupra desfăşurării procesului.* Din încercările de prăjire efectuate pe cele două tipuri de amestec (*A* şi *B*) pentru studierea influenţei variaţiei productivităţii asupra desulfurării materialului a rezultat că, atunci

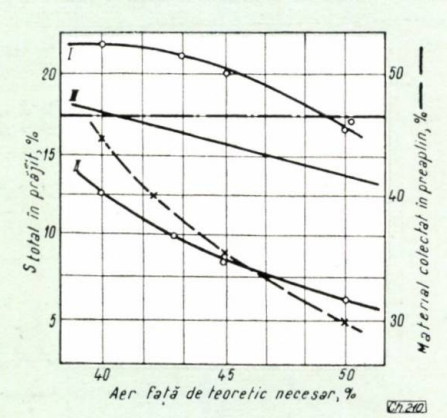


Fig. 5. Influenţa consumului de aer asupra desulfurării materialului (amestec *A*).

cînd se folosesc la prăjire 50% aer din cantitatea teoretic necesară unei oxidări totale a materialului, se obţine acelaşi grad de desulfurare (64%), care este prea mare în cazul amestecului tip *A* (raportul S/Cu în prăjit = 0,7) şi prea coborît în cazul amestecului tip *B* (raportul S/Cu în prăjit = 1,1).

În urma acestor constatări, încercările efectuate ulterior pentru stabilirea influenţei cantităţii de aer folosită la prăjire asupra desulfurării materialului s-au condus variindu-se cantitatea de aer între 40 şi 50% faţă de aerul teoretic necesar oxidării totale a materialului pentru amestecul tip *A* şi între 50 şi 60% faţă de aerul teoretic necesar oxidării totale a materialului pentru amestecul tip *B*.

Încercările s-au efectuat la temperatura de 800°C şi la o productivitate de 13,7 t/m²/24 h (tabela 4, încercările XIII—XX).

Din analiza datelor prezentate în tabela 4 şi din încercările XIII—XVIII redate în figurile 5 şi 6 rezultă:

Pentru amestecul tip *A*

— Creşterea cantităţii de aer de la 40 la 50% faţă de cea teoretic necesară oxidării totale a materialului, sau de la 690—860 m³/t, duce la reducerea conţinutului în sulf total al materialului prăjit colectat în ciclon de la 21,8—16,8% (curba *I*, fig. 5), la reducerea conţinutului în sulf total al materialului prăjit colectat în preaplin de la 12,68—6,36% (curba *II*, fig. 5) şi deci la coborîrea conţinutului în sulf total (media ponderată) al materialului prăjit luat în totalitatea sa (prăjit ciclon + prăjit preaplin) de la 17,7 la 14% (curba *III*, fig. 5).

— De asemenea, la aceeaşi creştere a cantităţii de aer folosită la fluidizare, cantitatea de material prăjit colectată în preaplin scade de la 45 la 30% datorită măririi vitezei aerului în cuptor (curba *IV*, fig. 5).

— Din analiza diagramei prezentate în figura 5 se observă că curba *III* — care reprezintă variaţia conţinutului în sulf total (media ponderată) al materialului prăjit luat în totalitatea sa (prăjit ciclon + prăjit preaplin) funcţie de cantitatea de aer folosită la prăjire — întîlneşte orizontala punctată — care reprezintă conţinutul în sulf total pe care trebuie să-l aibă materialul prăjit pentru ca raportul S/Cu să fie egal cu 0,9 — în dreptul consumului de aer de 40% faţă de aerul teoretic necesar oxidării totale a materialului, adică la un consum de aer de 690 m³/t amestec.

Pentru amestecul tip *B*

Prin creşterea cantităţii de aer folosită la prăjire de la 50 la 60% faţă de cantitatea teoretic necesară unei oxidări totale — ceea ce corespunde la un consum de 1 000, respectiv 1 200 m³ aer/t amestec — conţinutul în sulf total al materialului prăjit colectat în ciclon scade de la 19,2 la 14,45% (curba *I*, fig. 6), conţinutul în sulf total al materialului prăjit colectat în preaplin scade de la 9,28 la 7,02% (curba *II*, fig. 6), iar conţinutul în sulf total (media ponderată) al materialului prăjit luat în totalitatea sa scade de la 17,2 la 12,95% (curba *III*, fig. 6).

Curba *III* — care indică variaţia conţinutului în sulf total (media ponderată) al materialului prăjit luat în totalitatea sa (prăjit ciclon + prăjit preaplin) funcţie de cantitatea de aer folosită la prăjire — întîl-

neşte orizontala punctată — care reprezintă conţinutul în sulf total pe care trebuie să-l aibă materialul prăjit pentru ca raportul S/Cu să fie egal cu 0,9 — în dreptul consumului de aer de 57,5% faţă de cantitatea teoretic necesară unei oxidări totale, respectiv la un consum de aer de circa 1 150 m^3/t amestec.

Creşterea cantităţii de aer în limitele arătate nu influenţează asupra procentului de material prăjit colectat în preaplin şi ciclon (tabela 4, rîndurile 7, 8, coloanele 20—22).

Pentru a stabili influenţa cantităţii de aer introduse la prăjire asupra gradului de desulfurare şi asupra raportului S/Cu la prăjirea amestecurilor cu conţinuturi diferite de S şi Cu, în figura 7 sînt trasate variaţiile gradului de desulfurare şi ale raportului S/Cu (curbele *I* şi *II*) în funcţie de cantitatea de aer folosită la prăjire pentru cele două tipuri de amestec (*A* şi *B*).

Acest lucru se explică prin faptul că în calculele teoretice, atunci cînd se stabileşte consumul de aer necesar prăjirii totale, se consideră că tot sulful este oxidat la SO_2, iar fierul la Fe_2O_3. În cazul operaţiilor de prăjire efectuate cu insuficienţă de aer, o parte din sulf se elimină ca sulf elementar fără a consuma oxigen , iar o parte mare din fier se oxidează pînă la Fe_3O_4 (40% Fe ca Fe_3O_4 în prăjit), astfel încît oxigenul rezultat prin diferenţa dintre cel calculat şi cel consumat poate să mai oxideze o altă parte din sulfurile existente în materialul supus prăjirii.

De asemenea, se observă că cele două curbe, care reprezintă variaţia gradului de desulfurare teoretic calculat (*III*) şi variaţia gradului de desulfurare practic realizat (*IV*) funcţie de cantitatea de aer folosită la prăjire, nu sînt paralele, diferenţa între ele fiind mai mare la insuficienţe mai mari de aer şi din ce în ce mai mică cu cît insuficienţa de aer

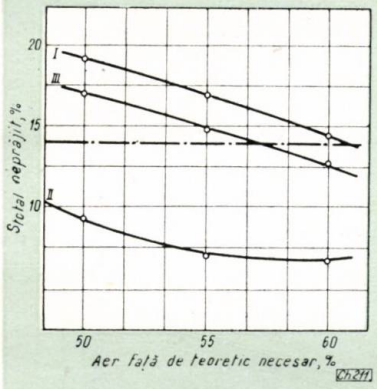


Fig. 6. Influenţa consumului de aer asupra desulfurării materialului (amestec *B*).

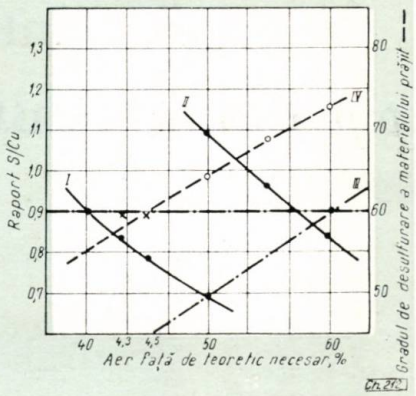


Fig. 7. Influenţa consumului de aer asupra gradului de desulfurare şi asupra raportului S/Cu în prăjit.

Din analiza curbelor din figura 7 rezultă următoarele:

— În limitele conţinuturilor elementare ale amestecurilor folosite în încercări (S = 33,75—41%; Cu = 12—16%, Fe = 32—34%), dacă se lucrează cu aceeaşi cantitate de aer, faţă de cantitatea teoretic necesară unei oxidări totale a materialului, se obţine acelaşi grad de desulfurare, indiferent de conţinutul în sulf al amestecului supus prăjirii. Astfel, lucrînd cu 50% aer faţă de cantitatea teoretic necesară unei oxidări totale, se realizează, atît pentru amestecul tip *A* cu 33,75% S şi 16% Cu cît şi pentru amestecul tip *B* cu 41% S şi 12% Cu, acelaşi grad de desulfurare, de circa 64% (tabela 4, rîndul 13, coloanele 18, 19 şi 20).

— Din analiza poziţiilor celor două curbe una faţă de alta, dintre care una (*III*) reprezintă variaţia gradului de desulfurare a materialului « teoretic calculat» funcţie de cantitatea de aer folosită la prăjire, iar cealaltă (*IV*) reprezintă variaţia gradului de desulfurare a materialului « practic realizat» funcţie de cantitatea de aer folosită la prăjire, se observă că în cazul încercărilor de prăjire cu insuficienţă de aer, gradul de desulfurare obţinut la prăjire (*IV*) este totdeauna mai mare decît cel teoretic corespunzător aerului folosit (*III*); rezultă deci că, folosind o anumită cantitate de aer, se obţine un grad de desulfurare mai mare decît rezultă din calcule. scade. Acest lucru înseamnă că, la insuficienţe din ce în ce mai mari de aer, diferenţa dintre gradul de desulfurare teoretic şi cel practic realizat pentru acelaşi consum de aer este mai mare.

În concluzie, cu cît prăjirea se efectuează cu insuficienţe mai mari de aer, cu atît consumul de aer necesar obţinerii unui anumit grad de desulfurare este mai mic decît cel teoretic corespunzător.

Cunoscînd conţinutul în cupru al materialului supus prăjirii, se poate stabili gradul de desulfurare necesar pentru obţinerea în prăjit a raportului S/Cu cerut de operaţia de topire şi, în funcţie de acestea, cantitatea de aer ce trebuie introdusă la prăjire.

Încercările de prăjire în strat fluidizat în condiţii variabile de consum de aer, pe amestecuri cu conţinuturi diferite de cupru, au arătat că, la amestecuri cu conţinut mai ridicat în cupru, gradul de desulfurare necesar pentru a se realiza acelaşi raport S/Cu în prăjit este mai mic decît la cele cu conţinut mai redus în cupru. Deci la prăjirea materialelor cu conţinut ridicat în cupru este nevoie de un consum mai redus de aer pe tona de material (fig. 7, curbele *I* şi *II*). În acest caz, viteza aerului în cuptor este mai mică, ceea ce dă posibilitatea colectării unei cantităţi mai mari de material prăjit în preaplin, sau, mărind viteza aerului în cuptor, deci cantitatea de aer introdusă în unitatea de timp, se poate mări productivitatea cuptorului.

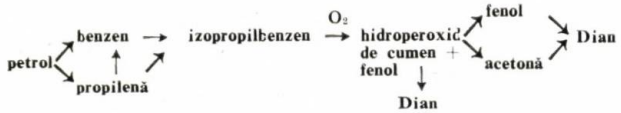
Factori determinanți în sinteza *p,p'*-dioxidifenilpropanului

T. Simionescu și M. Andonian

p,p'-Dioxidifenilpropanul este una dintre materiile prime de bază pentru prepararea policarbonaților, o nouă clasă de polimeri obținuți în ultimul timp.

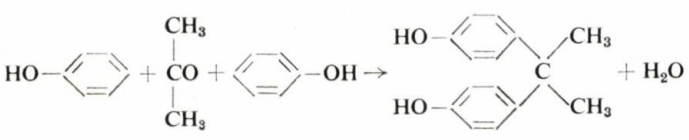
Dianul a fost preparat pentru prima oară în Rusia în anul 1891 [1] de către Dianin. Este cunoscut sub denumirea comercială de « Bisfenol A » sau « Dian ». Din anul 1930 a căpătat o importanță din ce în ce mai mare, deoarece este una dintre materiile prime de bază pentru producerea rășinilor epoxidice. Producția industrială a dianului crește continuu. Astfel, în S.U.A. s-a ajuns, de la o producție de 1 000 t în anul 1940, la 28 000 t în anul 1960 [2].

Baza de materii prime pentru fabricarea dianului în R.P.R., respectiv fenol și acetonă, este petrolul [3]:

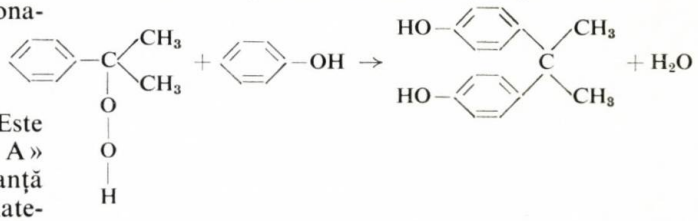


Sînt cunoscute două căi de preparare pentru acest produs în prezența unui acid mineral, și anume:

De la fenol și acetonă [4]:

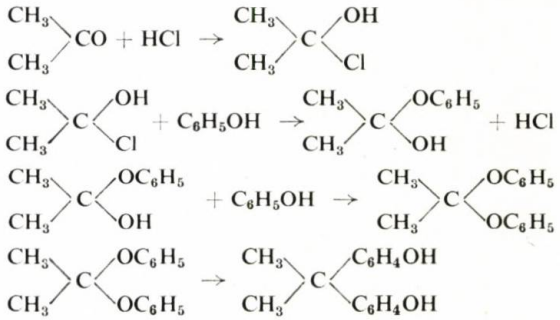


De la hidroperoxid de cumen [5, 6]:



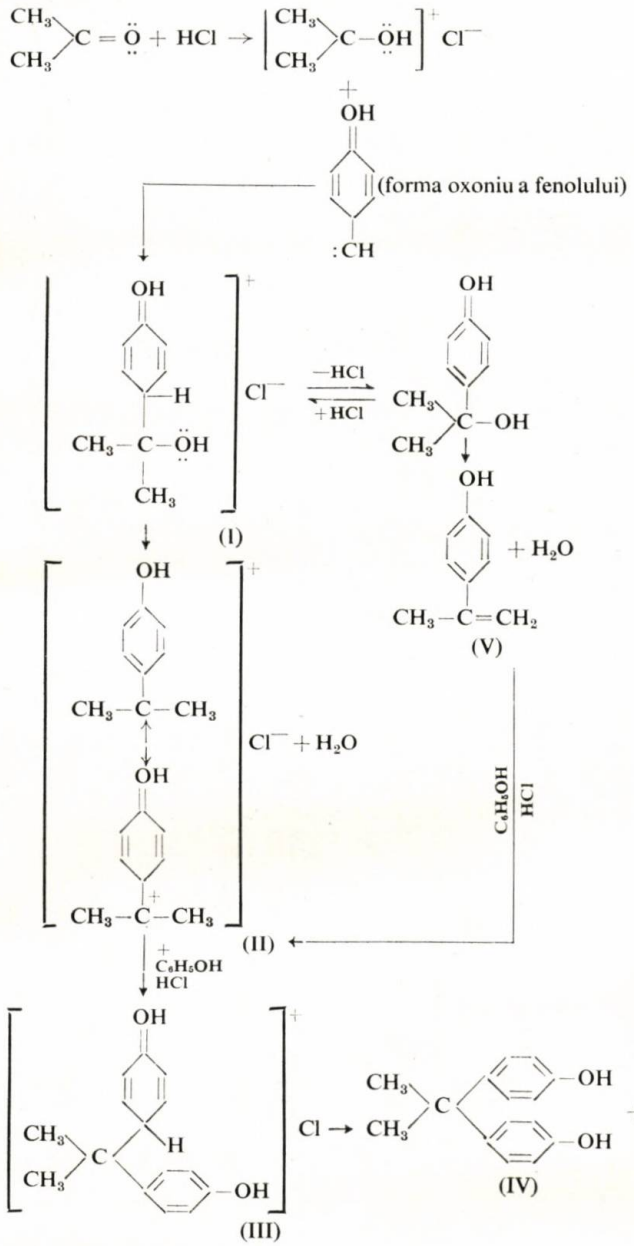
În literatura de specialitate este menționat numai un număr redus de patente, iar tehnologia preparării dianului este puțin descrisă.

Dianin a propus următorul mecanism de reacție:



și a menționat că dianul este un produs stabil, datorită absenței H la carbonul central.

E. Leibnitz și K. Neumann [7] explică mecanismul de formare a *p,p'*-dioxidifenilpropanului după următoarea schemă:



Inițial acidul clorhidric formează cu acetona un complex care reacționează cu un mol de fenol (I) (în forma oxoniu), care, pierzînd apa, trece într-un cation mezomer al chinonmetinei (II). Ulterior, prin adiția a încă unui mol de fenol se obține produsul (III), care trece în dian (IV) prin eliminarea acidului clorhidric. Formarea dianului mai poate avea loc de la (I) prin produsul intermediar stabil — izopropenilfenol (V); se explică totodată și rolul excesului de fenol ce deplasează echilibrul spre reacția (IV).

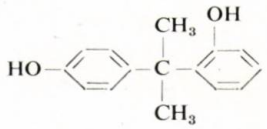
În sinteza dianului se observă trecerea amestecului de reacție din galben, inițial, în roz și, final, în brun-roșcat. Variația culorii amestecului de reacție explică prezența produșilor intermediari (cu caracter merichionid) menționați.

Astfel la (I) culoarea roșie este produsă de intrarea unui alchil lîngă cromofor și atinge intensitatea maximă la intrarea arilului (III). Acest lucru este în legătură cu faptul că dianul începe să cristalizeze la coloratia maximă a amestecului de reacție.

Literatura de specialitate menționează că alături de dian [8] se formează și compuși secundari, unii de natura coloranților.

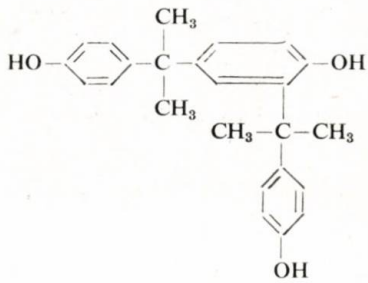
Pînă în prezent sînt descriși următorii:

2-(2-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propan:



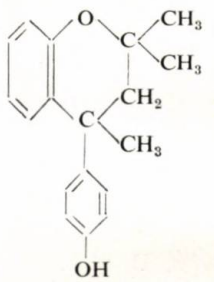
(1)

2,4-bis-(α,α-dimetil-4-hidroxibenzil)fenol (B.P.X.):



(2)

4,4'-hidroxifenil-2,2,4-trimetilcroman-(codimer):



(3)

Pentru prepararea policarbonaților pe bază de dian este necesară purificarea acestuia din urmă, așa cum a rezultat din experiențele autorilor și cum au subliniat și M i h a i l o v, M a i b o r o d a și N i k o l a e v a [9].

Dianul cu un conținut apreciabil de intermediari, care nu poate fi folosit pentru obținerea policarbonaților, este utilizabil la obținerea rășinilor epoxidice care au greutăți moleculare scăzute.

Important este că impuritățile ca B.P.X. cu trei grupe funcționale pot duce la reticulări și împînziri la prepararea policarbonaților, iar codimerul, care are o grupă funcțională, și fenolul pot juca rolul de întrerupători de catenă, rezultînd astfel polimeri cu greutate moleculară insuficientă.

De asemenea, izopropenilfenolul poate duce la dimeri sau polimeri mai puțin stabili la temperatura de prelucrare a policarbonaților.

Datorită faptului că dianul este un produs bifuncțional, cu două grupări reactive OH, el se folosește în reacțiile de policondensare.

În cele ce urmează se arată datele experimentale obținute la sinteza *p,p'*-dioxidifenilpropanului.

Pentru prepararea dianului a fost urmată calea sintezei de la fenol și acetonă și au fost eliminate de la început unele dintre cauzele impurificării, folosindu-se întotdeauna fenol proaspăt distilat și drept catalizator acid clorhidric gazos.

Acetona și acizii minerali folosiți au fost substanțe tehnice.

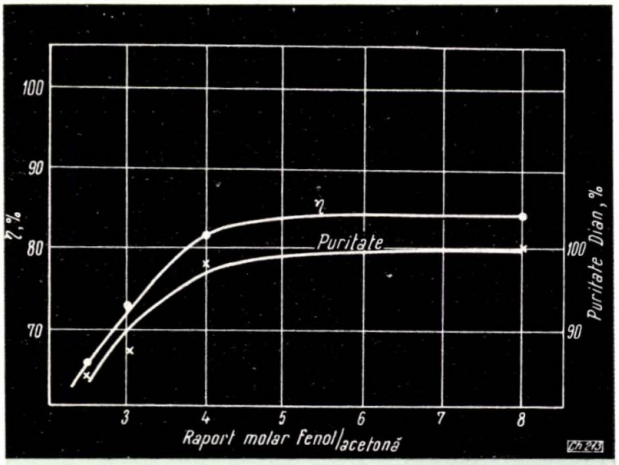


Fig. 1.

Datele de sinteză au fost verificate într-o instalație de sticlă și într-o instalație experimentală.

1. Sinteza propriu-zisă a 4,4-dioxidifenil-2,2-propanului

Problema inițială a fost stabilirea unui raport molar fenol/acetonă optim și economic. D i a n i n a arătat că la folosirea de raporturi stoechiometrice se obține un produs impur.

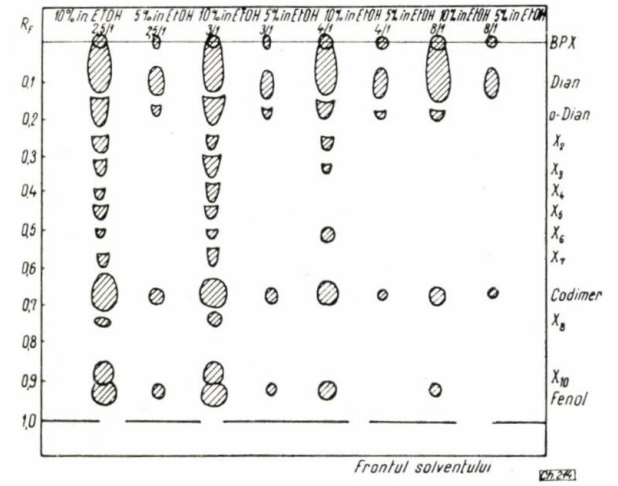


Fig. 2*. Aspectul cromatografic al dianului preparat în proporție fenol/acetonă: 2,5/1; 3/1; 4/1; 8/1.

Din încercările efectuate în aceleași condiții cu diferite raporturi molare fenol/acetonă s-a putut observa o scădere considerabilă a procentului de substanțe intermediare, în același timp cu o creștere însemnată a randamentului.

În literatura de specialitate se apreciază puritatea dianului după punctul de topire, ceea ce se consideră drept insuficient. În timp ce punctele de topire sînt foarte apropiate, procentele de impurități sînt diferite.

Alte metode încercate pentru compararea rezultatelor, ca: determinarea grupelor OH, temperatura de fierbere la presiune redusă și culoarea soluției de dian, nu au dat rezultate precise, motiv pentru care nu au putut fi luate în considerație.

Dintre metodele încercate, cromatografia pe hîrtie a fost singura metodă eficace pentru aprecierea rezultatelor.

Dintre raporturile experimentate a fost ales raportul molar fenol/acetonă de 4 : 1; în acest caz a fost observată o schimbare importantă în privința procentului de intermediari formați în timpul reacției și un randament bun, excesul de fenol fiind numai de 100%.

Alegerea acidului clorhidric gazos, comparativ cu acidul sulfuric, duce la o micșorare a volumului aparaturii, la un consum redus de catalizator, simplifică posibilitățile de recuperare a fenolului și de impurificare a dianului. Din literatura de specialitate [10] rezultă folosirea unor combinații ale sulfului bivalent ca acceleratori.

În cazul folosirii acidului clorhidric gazos datele din literatură sînt foarte sumare și cu totul insuficiente. Drept accelerator s-a folosit acidul tioglicolic.

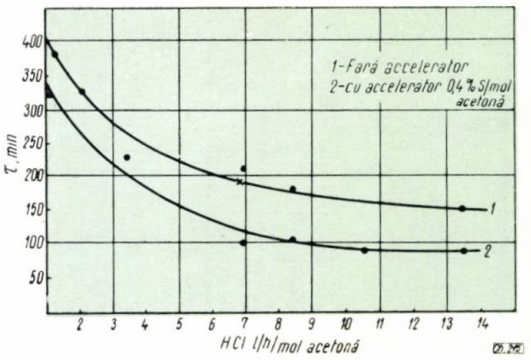


Fig. 3.

În cele ce urmează se prezintă, comparativ, rezultatele experiențelor cu și fără accelerator.

Din curbele *1* și *2* (fig. 3) se poate observa variația timpului de cristalizare a aductului în funcție de debitul de acid clorhidric gazos, stabilindu-se totodată debitul optim de HCl între 10 și 13 l/h, mol/acetonă.

Se observă în sinteza dianului două perioade:

— de cristalizare a aductului dian-fenol;

— de desăvîrșire a reacției.

Aductul dian-fenol este în raport molar 1 : 1 [11].

Prima perioadă se deosebește și prin aceea că are o singură fază (lichidă).

Din figura 4 se poate observa influența acidului tioglicolic asupra mersului reacției.

* Analiza cromatografică a fost efectuată la ICECHIM, de ing. F r a n c i s c a S e g a l.

Pentru debitul de HCl 6,9 l/h, mol/acetonă, s-a determinat influența cantității de accelerator asupra timpului de cristalizare.

Pentru a urmări influența temperaturii asupra conversiei s-au făcut încercări la diferite temperaturi, observîndu-se rezultate mai bune la temperatura de 50°C (față de 30°C). În general, experiențele au fost oprite la un randament în dian de aproximativ 80%, deoarece masa de reacție devine consistentă și astfel intervin greutăți pentru operațiile ulterioare; s-a observat posibilitatea creșterii randamentului peste 90% la un timp de reacție de la 16—20 ore.

În prezența acidului tioglicolic s-au obținut la temperatura de 30°C (fig. 5) randamente de ~ 80%.

În general, creșterea temperaturii peste 50°C nu este indicată, deoarece se obțin produși secundari în cantități mai mari.

Ținînd seamă de mecanismul de reacție și determinînd cantitatea de acid clorhidric absorbită în masa de reacție și în vasul de recuperare a acidului clorhidric, prin cîntăriri și neutralizări, s-au făcut experiențe prin barbotarea acidului clorhidric numai pînă la cristalizare; astfel s-a determinat cantitatea

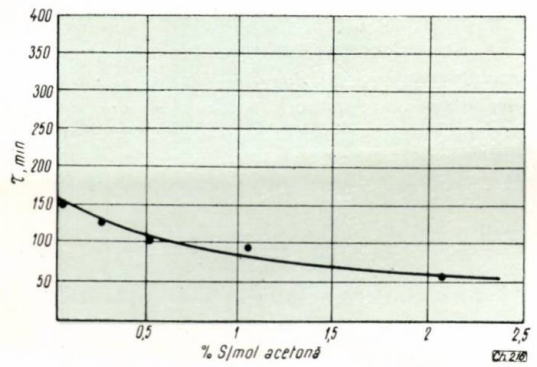


Fig. 4.

optimă de catalizator de 0,5 mol/mol acetonă pentru un randament de circa 80—82% dian. Deci barbotarea acidului clorhidric după cristalizare nu este necesară (fig. 6).

După determinarea curbelor de exotermă ale reacției cu barbotarea, în tot timpul sintezei și numai pînă la cristalizare, se poate observa un punct critic, care corespunde momentului de cristalizare a aductului. Temperatura maximă este de circa 50°C (fig. 7). În cazul barbotării acidului clorhidric și după cristalizare, temperatura crește mai mult (temperatura maximă 55°C), ceea ce se poate explica prin absorbția acidului clorhidric gazos, și nu datorită căldurii de reacție.

2. Recuperarea fenolului nereacționat

Necesitatea folosirii excesului de fenol pentru prepararea dianului de puritate avansată implică, pentru economicitate, recuperarea fenolului după sinteză.

Dintre procedeele folosite menționăm:

1) distilarea filtratului acid;

2) spălări cu solvent și apă;

3) distilarea directă a fenolului din masa de reacție.

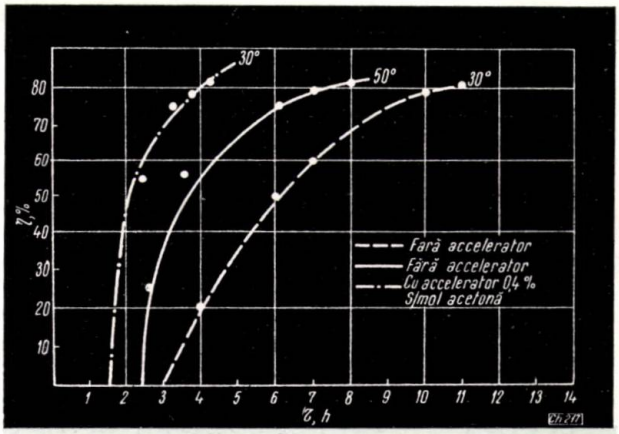


Fig. 5.

1) După sinteza propriu-zisă s-a îndepărtat dianul prin filtrare, iar filtratul acid a fost lăsat în repaus timp de 24 ore, după care s-a încercat recuperarea fenolului prin distilare. Din filtratul acid s-au putut separa după 24 ore încă 2—3% dian, iar prin distilarea filtratului acid, circa 30% fenol. Dianul separat a fost spălat cu toluen în proporție de 1 : 1, iar prin distilarea toluenului s-au obținut încă 25—30% fenol.

2) Fără a îndepărta filtratul acid s-au făcut extracții cu toluen direct, iar extrasul toluenic a fost supus distilării, recuperîndu-se fenolul în cantități asemănătoare cu cele menționate, 60—64%.

După spălările cu toluen pentru îndepărtarea restului de fenol, s-au făcut, de asemenea, spălări cu apă prin determinarea fenolului în apele de spălare și apoi prin antrenarea cu vapori de apă.

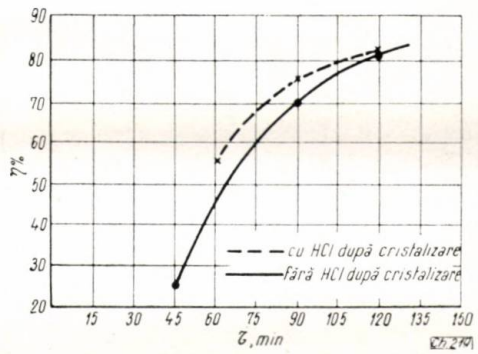


Fig. 6.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Metodele arătate au permis recuperarea fenolului pînă la un conținut procentual maxim de fenol de 64%. Menționăm că cele arătate nu prezintă interes, deoarece, în afară de procentul insuficient de fenol recuperat, sînt necesare antrenarea cu vapori de

Tabela 1

Nr. crt.	Concentrația fenolului, g/100 ml apă							
	Apele de la spălare, l					Apele de la antrenare, l		
	1,2	3,6	5	15	30	1	2	3
1	1,0075	1,219	1,057	4.10^{-2}	$2,2.10^{-2}$	$1,10^{-2}$	4.10^{-3}	$1,8.10^{-3}$
2	4,6	—	2	$1,56.10^{-2}$	$2,4.10^{-2}$*	$1,1.10^{-2}$ $1,25.10^{-3}$	$4,38.10^{-3}$ $1,25.10^{-3}$	$1,56.10^{-3}$ $1,25.10^{-3}$

* Dian recristalizat din apă.

apă și izolarea fenolului din extrasul toluenic sau din apele fenolice, pentru îndepărtarea restului de fenol.

3) Distilarea fenolului direct din amestecul de reacție s-a experimentat în două moduri:

— cu neutralizare;

— fără neutralizare.

Pentru neutralizarea amestecului de reacție s-a folosit soluție de NaOH 15—20% pînă la $pH = 6,5$.

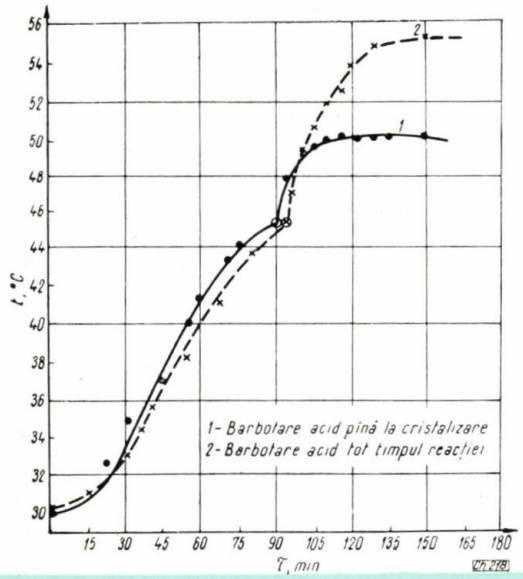


Fig. 7.

Neutralizarea s-a efectuat sub agitare în vasul de sinteză. Amestecul de sinteză neutralizat s-a transvazat într-un alt vas, unde are loc distilarea excesului de fenol.

Distilarea a fost efectuată în vid la circa 30 mm col. Hg. În intervalul de temperatură de 27—80°C distilă un cap cu aspect de emulsie, care ulterior se separă în două straturi:

— faza apoasă, cu circa 9% fenol;

— faza organică, cu circa 70% fenol.

În jurul temperaturii de 90°C distilă fenolul, care se poate refolosi fără nici o altă purificare.

În tabela 2 se prezintă datele obținute la compararea rezultatelor obținute cu metodele folosite. Astfel excesul de fenol introdus se recuperează în totalitate.

Încercările pentru recuperarea acetonei nereacționate nu au dus la nici un rezultat; deoarece restul de fenol nerecuperat, care ar fi provenit din diferențele obținute la conversie, nu se găsește liber în dian, ci legat cu acetona, probabil sub formă de izopropenilfenol.

Prin distilarea fenolului din amestecul de reacție fără o prealabilă neutralizare, s-au obținut aceleași rezultate în ceea ce privește procentul de fenol recuperat. În acest caz fenolul este ușor gălbui și acid, iar aparatura pentru distilare trebuie să fie confecționată din material antiacid.

Tabela 2

BILANȚ FENOL

Nr. crt.	Intrat în reacție, g	Reacționat, g	Fenol de recuperat				
			Cap distilare		Distilat, g	Total, g	Pierderi, %
			faza apoasă, g	faza organică, g			
1	250	99	68	8	119	130	8,4
2	500	202	97	30	225	253	8,6

Concluzii

1. Pentru sinteza dianului s-a stabilit raportul optim molar între fenol și acetonă.

2. S-a studiat influența unor factori determinanți asupra sintezei, ca: debitul de catalizator, influența și cantitatea de accelerator, temperatura de reacție, conversia dianului și exoterma de reacție.

3. S-a elaborat un procedeu mai economic pentru recuperarea fenolului.

Bibliografie

1. Dianin, K. În: Jurn russ. fiz.-him. ob. nr. 1, ian. 1891, p. 523.
2. Hanzlik, V., Hanzlik, M. și Babika, V. În: Chem. Prum.ysl. **31**, nr. 5, mai 1956, p. 201.
3. Nenițescu, C. D. Chimie organică, vol. I, București, Editura tehnică, 1960, p. 312.
4. Brevet S.U.A. 1977627/1934 și 2468982/1949.
5. Brevet S.U.A 2713072/1955 și 2669588/1954.
6. Brevet olandez 81775/1956.
7. Leibnitz, E. și Neumann, K. În: Chem. Tehn. 3, nr. 1, ian. 1951, p. 5.
8. Anderson, V. M., Carter, G. B. și Landud, A. J. În: Anal. Chem. **31**, nr. 7, iul. 1959, p. 1 214.
9. Mihailov, N. V., Maiboroda, V. I. și Nikolaeva, S. S. În: Uspehi himii **30**, nr. 5, mai 1961, p. 30.
10. Schnell, H. În: Angew. Chem. **68**, nr. 10, oct. 1956, p. 633.
11. Forni A. În: La chimica e l'ind. **40**, nr. 9, sept. 1958, p. 727.

Catalizatori solizi utilizați în procesele de fabricare a monomerilor pentru cauciucul sintetic*

G. Kalmuțchi și C. Niculescu

Unul dintre produșii indispensabili civilizației moderne este cauciucul. Mărirea considerabilă a numărului de consumatori a determinat ca singura sursă folosită din secolul trecut și pînă prin anii 1925—1930, cauciucul natural, să devină insuficientă.

În anul 1932 a început în U.R.S.S. fabricarea cauciucului sintetic, iar în preajma celui de-al doilea război mondial producția pe plan industrial s-a extins și în Germania, S.U.A. și Canada [1].

Cel mai răspîndit tip de cauciuc sintetic este astăzi cauciucul butadien-stirenic, rezultat prin copolimerizarea a doi monomeri, butadiena și stirenul, respectiv α-metilstirenul. Un alt tip de cauciuc sintetic, care tinde să înlocuiască integral cauciucul natural, este cauciucul poliizoprenic, rezultat prin polimerizarea izoprenului.

În ultima vreme, necesitățile tehnicii moderne au impus noi sorturi de cauciuc sintetic, ca de exemplu butil-cauciucul, mult mai impermeabil față de gaze, și care se obține prin polimerizarea *i*-butilenei cu 2—3% izopren, cauciucul polibutadienic etc.

Conform Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., în țara noastră se va realiza în anul 1965 o producție de cauciuc sintetic butadien-metilstirenic de 50 000 t anual la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice de la Onești.

Una dintre căile cele mai rentabile pentru sinteza monomerilor o constituie prelucrarea materiilor prime petrolifere. Sinteza acestor monomeri (butadienă, izopren, stiren și α-metilstiren) se realizează prin procesul de dehidrogenare catalitică, care este caracterizat prin reacțiile principale redate în figura 1.

Căldurile de dehidrogenare ale parafinelor la monoolefine se situează între 27 și 30 kcal/mol, fiind mai mari decît căldurile de dehidrogenare ale monoolefinelor la diolefine (25—29 kcal/mol). Pentru alchilbenzeni, căldura de dehidrogenare este aproximativ de 29 kcal/mol [2, 3].

Studiul comparativ al echilibrelor termodinamice pentru reacțiile de dehidrogenare indicate duce la concluzia că, datorită formării unei duble legături conjugate cu nucleul aromatic, reacția de dehidrogenare a alchilbenzenilor poate fi considerată analogă cu dehidrogenarea monoolefinelor la diolefine, necesitînd catalizatori și condiții de lucru similare [4].

Reacțiile de dehidrogenare sînt favorizate de micșorarea presiunii sistemului, care poate fi realizată fie lucrînd sub vacuum, fie introducînd un diluant inert în mediul de reacție. Ultima metodă este mai avantajoasă, deoarece reduce considerabil depunerea de cocs pe catalizator. În literatură se citează ca diluanți bioxidul de carbon [5, 6], benzenul, azotul, aburul sau metanul [7, 8, 9]. Diluantul care s-a impus industrial este aburul, deoarece poate fi ușor separat de gazele de reacție, este ușor accesibil, regenerează catalizatorii prin formarea gazului sărac cu cocsul depus în timpul reacției și poate servi ca agent de transfer termic. Industrial, pentru dehidrogenarea monoolefinelor la diolefine, folosirea aburului se face în proporție de 2,5 : 1—3,5 : 1 în greutate față de hidrocarbură. Pentru alchilbenzeni, în cazul reactoarelor izoterme, proporția hidrocarbură : abur este de aproximativ 1 : 1,3 în greutate, însă ea crește pentru reactoarele adiabatice la 1 : 2,6—1 : 3.

Influența temperaturii asupra reacției de dehidrogenare catalitică a parafinelor la monoolefine este redată în figura 2 [10].

* Lucrare prezentată la simpozionul « *Tehnologia și controlul fabricării catalizatorilor utilizați în industria petrochimică și de prelucrare a țițeiului* », București, 18—19 octombrie 1961.

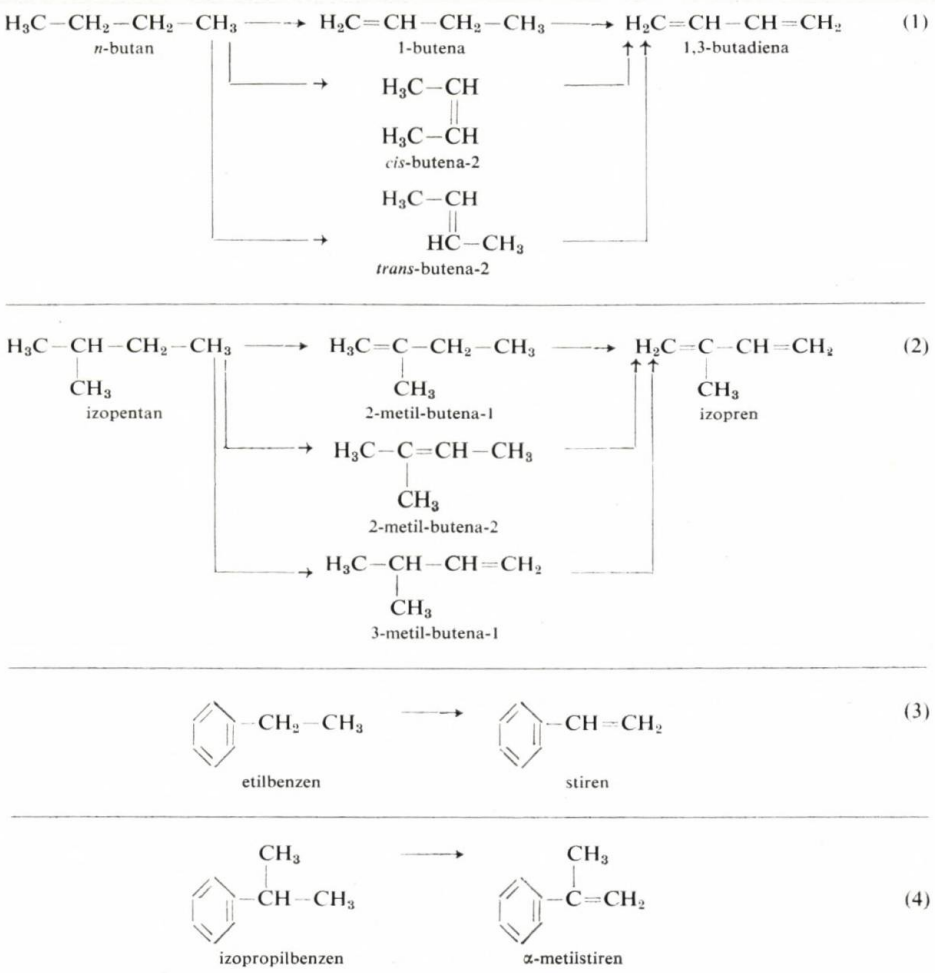


Fig. 1.

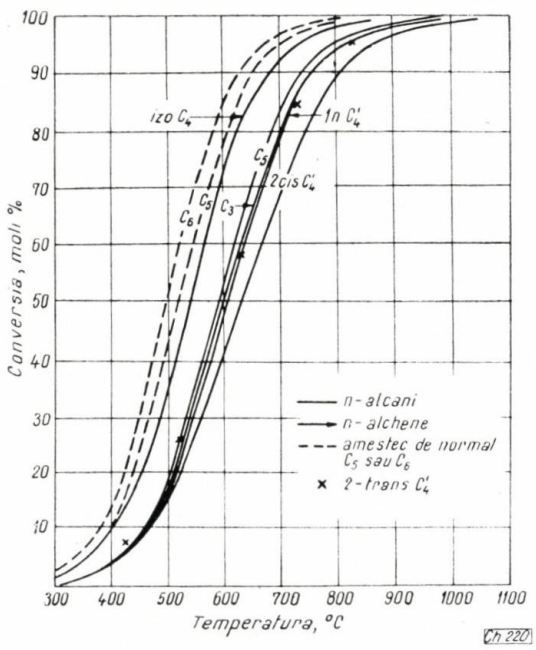


Fig. 2. Echilibrul dehidrogenării parafinelor la monoolefine. Presiune totală: o atmosferă.

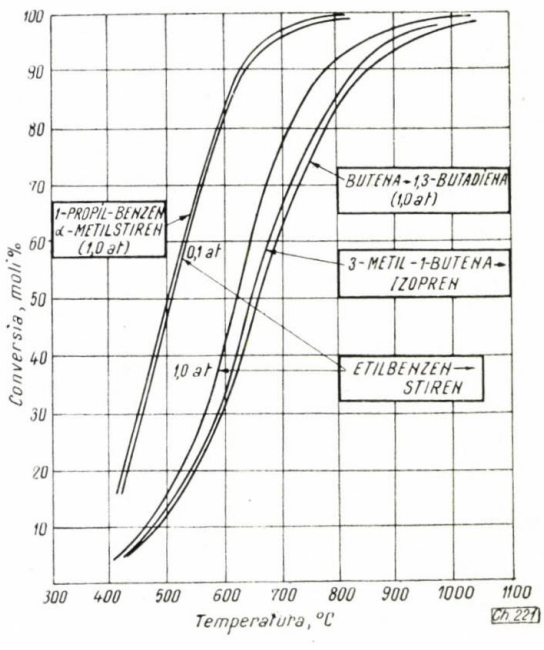


Fig. 3. Echilibrul dehidrogenării monoolefinelor la diolefine și a alchilbenzenilor.

Se observă că, paralel cu creşterea temperaturii de reacţie, are loc mărirea conversiei hidrocarburilor. Pentru aceeaşi temperatură, hidrocarburile normale cu un număr mai mare de atomi de carbon se dehidrogenează mai uşor decît cele inferioare. La o aceeaşi temperatură, hidrocarburile cu catena ramificată reacţionează mai puternic decît cele cu catena normală. În figura 3 sînt prezentate conversiile reacţiei de dehidrogenare a monoolefinelor la diolefine şi a celor doi alchilbenzeni la derivaţii stirenici corespunzători [10].

La o aceeaşi temperatură, butilenele se dehidrogenează mai greu decît izoamilenele, iar alchilbenzenii mai uşor decît acestea din urmă. Pentru dehidrogenarea fracţiunilor C_4 şi C_5 nesaturate se pot utiliza deci catalizatori similari, iar la dehidrogenarea alchilbenzenilor se pot folosi şi catalizatori mai puţin activi.

Înlăturarea cocsului depus pe catalizator, care îi micşorează activitatea în timpul reacţiei; se face prin oxidare cu ajutorul unui curent de aer, abur sau gaz inert, cu un conţinut mic de oxigen (regenerarea catalizatorului).

Industrial se preferă catalizatorii autoregenerativi, la care îndepărtarea cărbunelui are loc chiar în timpul reacţiei pe seama aburului introdus ca diluant.

Catalizatori pentru dehidrogenarea parafinelor la olefine

Catalizatorii folosiţi frecvent pentru această reacţie sînt preparaţi dintr-un amestec de oxizi de aluminiu şi de crom, ambii avînd rol de componenţi activi, în care se introduce ca promotor o mică cantitate dintr-un oxid metalic. Prepararea acestui tip de catalizator este legată de folosirea unui oxid de aluminiu activ, care trebuie să conţină în majoritate forma gamma (după alţi autori, forma eta), stabilă în domeniul de temperatură 300—700°C [11, 12, 13, 14].

Introducerea promotorilor în catalizatorii de dehidrogenare are drept consecinţă micşorarea perioadei de inducţie a reacţiei, micşorarea sensibilă a cantităţii de cocs depuse pe catalizator şi asigurarea unei regenerări rapide. Folosirea oxizilor de beriliu [14, 15], zirconiu [16], ceriu sau toriu [17, 18] etc. în acest scop a dus la rezultate mulţumitoare, dar costul catalizatorilor creşte simţitor. Promotorii cu utilizare maximă sînt oxizii metalelor din grupa I, îndeosebi oxidul de potasiu (oxizii de litiu şi de sodiu acţionează ca slabi depresori, în timp ce oxizii de rubidiu şi cesiu măresc costul catalizatorilor) [11, 14].

Folosirea incipientă a unor catalizatori preparaţi numai din oxid de crom [19, 20, 21, 22] sau numai din oxid de aluminiu [23, 24] a dus la rezultate nesatisfăcătoare pentru dehidrogenarea parafinelor, datorită atît performanţelor mici cît şi stabilităţii insuficiente. Introducerea în oxidul de aluminiu activ a unei cantităţi pînă la 10—15% Cr_2O_3 în greutate a permis obţinerea unor randamente şi selectivităţi mult mai bune. Rezultatele obţinute de B u r g i n şi G r o l l [25] pe cîţiva catalizatori conţinînd cantităţi diferite de oxid de crom sînt redate în tabela 1.

Compoziţia catalizatorilor pentru dehidrogenarea parafinelor la monoolefine se situează între 85—90% Al_2O_3, 8—15% Cr_2O_3 şi circa 2% K_2O. Variaţii mici în jurul acestor limite nu afectează sensibil proprietăţile catalizatorului.

Tabela 1

INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE Cr_2O_3 ASUPRA CATALIZATORILOR DE DEHIDROGENARE PE BAZĂ DE Al_2O_3

Catalizator	Al_2O_3		Al_2O_3 + 2% Cr_2O_3		Al_2O_3 + 12—15% Cr_2O_3	
Ciclu activ, h	3		1,5		1,0	
Temperatura, °C	650		625		550–575	
Olefine obţinute prin dehidrogenare:	Randament	Selectivitate	Randament	Selectivitate	Randament	Selectivitate
propan	23,6	87	37,4	95	25,8	95
n-butan	cracări		22	60	30,1	97
i-butan	31	74	35,5	78	37	83

Procedeele cele mai răspîndite pentru prepararea acestui tip de catalizator sînt impregnarea [14, 23], coprecipitarea soluţiilor sărurilor de crom şi de aluminiu [26, 27, 28, 29] sau macerarea oxizilor fie cu acid azotic, fie cu azotat de amoniu [30, 31, 32] etc.; acestea duc în final la compoziţii-limită apropiate de cele indicate şi, în general, la rezultate similare.

Catalizatorul pe bază de $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - K_2O$ are o durată de aproximativ 2 000 ore active pentru cicluri de 1 oră reacţie: 1 oră regenerare.

În general, pentru o temperatură de 560—580°C şi la o viteză volumară de 600—800 l *n*-butan gazos/l catalizator. h, conversia dehidrogenării variază între 36 şi 41% şi selectivitatea procesului atinge 90—92%. La dehidrogenarea *i*-pentanului, pentru viteza volumară de 1,5—2 l lichid/l catalizator. h şi la temperaturi cuprinse între 540 şi 560°C, conversiile se situează între 38 şi 43%, iar selectivităţile între 82 şi 88%. În ultimul deceniu, cercetările întreprinse asupra reacţiei de dehidrogenare a parafinelor au condus la tehnologia obţinerii monoolefinelor folosind catalizatorii în strat mişcător.

Catalizatori pentru dehidrogenarea monoolefinelor la diolefine

Primele cercetări în acest domeniu datează din perioada 1910—1912, cînd M a t h e w s şi colaboratorii au realizat o serie de catalizatori pentru dehidrogenarea monoolefinelor [34, 35]. Totuşi, lucrările în acest domeniu au fost extinse abia în perioada 1937—1946, cînd, pe scară industrială, s-au impus catalizatorii pe bază de oxid de fier — cu sau fără suport — şi, recent, catalizatorul de fosfat de calciu şi nichel.

În S.U.A., K. K. K e a r b y [36] a elaborat un catalizator pe bază de oxid de fier cu oxid de magneziu drept suport. Catalizatorul conţine 18,4% Fe_2O_3, 74,4% MgO, 4,6% CuO şi 4,6% K_2O; oxidul de potasiu are rol de promotor, iar oxidul de cupru — de promotor şi stabilizator. Pentru păstrarea activităţii acestuia este necesară injectarea periodică de carbonat de potasiu cu ajutorul hidrocarburii sau aburului.

Tabela 2

REZULTATELE COMPARATIVE ALE CATALIZATORILOR FOLOSIȚI PENTRU DEHIDROGENAREA MONOOLEFINELOR LA DIOLEFINE

Tipul de catalizator	Materia primă	Viteza volumară *, l/l.h	Diluția cu apă, mol : mol	Temperatura, °C	Randamentul, %	Selectivitatea, %
Catalizator cu suport de MgO	nC_4'	800	1:7	650	22–27	63–75
	iC_5'	1,5–2	1:7–1:12	600–640	30–34	68–73
Fără suport (Cr_2O_3–Fe_2O_3–K_2C	nC_4'	800	1:7–1:12	600–640	26–30	69–75
	iC_5'	1,5–2	1:10	600–650	29–34	72–80
K–16	nC_4'	600–800	1:10	590–620	**	82
	iC_5'	1,5–2	1:10	540–560	**	85–94
Fosfat de calciu și nichel	nC_4'	150–300	1:21,4	550–650	25–35	82–94
	iC_5'	0,8–1,5	1:15–1:20	650–673	35	76–86

* Pentru *n*-butilene, viteza este exprimată în l gaz; la *i*-amilene, în l hidrocarbură lichidă.

** În literatură [33] nu se indică valorile randamentului, ci ale conversiei, respectiv 20–21% pentru divinil și 28–29% pentru izopren.

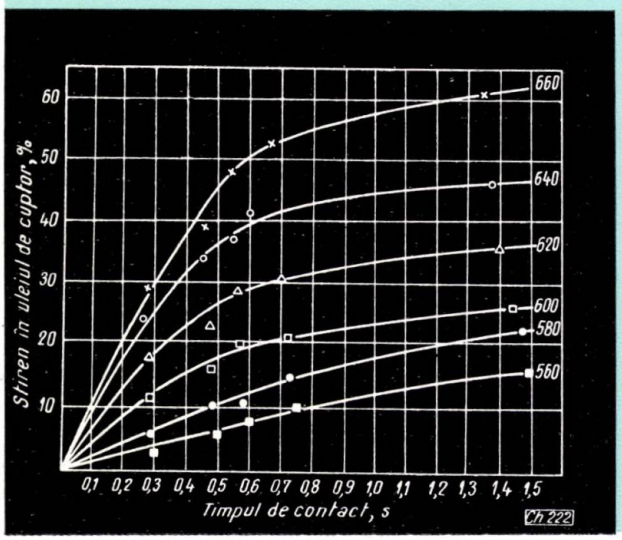
Folosirea ca suport a oxizilor de zinc, beriliu, zirconiu etc. în locul MgO [36] nu a condus pentru catalizatorul menționat la rezultate superioare.

Tipul reprezentativ pentru catalizatorii fără suport folosiți la dehidrogenarea olefinelor a fost descris în literatură de E g g e r t s e n, V o g e și D a v i e s [37, 38] și conține, în afara oxizilor de fier și de crom, carbonat de potasiu drept promotor (aproximativ 90% Fe_2O_3, 4% Cr_2O_3, 6% K_2O). Cantitatea importantă de carbonat de potasiu permite utilizarea catalizatorului fără regenerare un timp îndelungat; din această cauză, acest tip de catalizator a fost preferat celui preparat de K e a r b y, atît în cazul dehidrogenării amilenelor cît și a butilenelor.

În U.R.S.S. se utilizează în acest scop un catalizator denumit K-16 [33], care a fost preparat tot pe baza amestecului de oxizi metalici.

Catalizatorul pe bază de fosfat de calciu și nichel, care corespunde formulei aproximative $NiCa_8(PO_4)_6$, avînd drept promotor aproximativ 1% Cr_2O_3, este cel mai recent tip de catalizator pentru dehidrogenarea monoolefinelor. Deși rezultatele obținute cu acesta depășesc pe cele obținute cu catalizatorul pe bază de oxid de fier, o serie de dezavantaje — productivitatea mai mică, diluția mare de vapori, regenerarea cu aer și apă — îl fac mai puțin folosit pe plan industrial. Rezultatele comparative ale tipurilor de catalizator descrise sînt prezentate în tabela 2.

Fig. 4. Izotermele de reacție la dehidrogenarea etilbenzenului în prezența catalizatorului Styrolkontakt.



Catalizatori pentru dehidrogenarea alchilbenzenilor

Dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului și izopropilbenzenului a constituit obiectul a numeroase cercetări. Procesul de dehidrogenare catalitică a etilbenzenului și izopropilbenzenului se realizează industrial la temperaturi cuprinse între 550 și 660°C [4]. Timpul de contact utilizat pe scară industrială variază în general între 0,4 și 1,5 s [4, 39, 50]. Pentru aceste reacții se recomandă aceleași tipuri de catalizatori [41–46], constînd în amestecuri de oxizi metalici greu reductibili și ușor reductibili. Componenții activi ai catalizatorilor sînt, în general, Fe_2O_3, ZnO și Cr_2O_3. Unul dintre primii catalizatori industriali pentru dehidrogenarea etilbenzenului a fost un amestec de oxizi metalici greu reductibili, și anume: 50% ZnO, 40% Al_2O_3 și 10% CaO, care a permis obținerea unei selectivități de circa 80%.

În vederea obținerii unor rezultate mai bune s-au cercetat și alți catalizatori, ca Styrolkontakt, K-12, Fe_2O_3 pe MgO și K-16 (tabela 3).

Catalizatorul Styrolkontakt [40, 47], cu compoziția 77,5% ZnO, 7,5% Al_2O_3, 4,7% CaO, 4,7% MgO, 2,8% K_2SO_4, 2,8% K_2CrO_4, a început să fie aplicat industrial în jurul anului 1940. Oxidul de zinc constituie componentul activ al catalizatorului. Oxidul de aluminiu are rol de promotor, lipsa lui avînd drept consecință temperaturi de reacție foarte ridicate; în cantitate prea mare favorizează reacțiile secundare. Cromatul de potasiu are, de asemenea, rol de promotor, deoarece în timpul reacției se descompune în Cr_2O_3 și K_2O, ambii promotori. Sulfatul de potasiu mărește cantitatea de săruri de potasiu. Oxidul de calciu și oxidul de magneziu sînt necesari pentru reacția de oxidare a cărbunelui depus pe catalizator, prin formarea gazului sărac. Catalizatorul este autoregenerativ și este aplicat industrial.

Catalizatorul K-12, elaborat în Uniunea Sovietică, a fost utilizat cu rezultate bune la dehidrogenarea etilbenzenului [40, 48]. Acest catalizator prezintă cicluri de reacție de 22–23 ore, urmate de 1–2 ore regenerare cu un amestec de abur cu aer.

În figurile 4 și 5 se prezintă izotermele de reacție la diverse temperaturi, funcție de conținutul în stiren al uleiului de cuptor și de timpul de contact în secunde pentru catalizatorii Styrolkontakt, respectiv K-12 în condițiile reactoarelor adiabatice [48].

Tabela 3

REZULTATELE CATALIZATORILOR FOLOSIȚI PENTRU DEHIDROGENAREA ALCHILBENZENILOR

Materie primă supusă dehidrogenării	Etilbenzen				Izopropilbenzen								
Catalizator	Styrol-kontakt	K-12	K-16	Fe_2O_3 pe Mg	Cr_2O_3—CuO	Cr_2O_3—CuO	NiO—Al_2O_3	MgO—Fe_2O_3—K_2O—CuO	Zn III	Styrol-kontakt	K-12	K-16	K-18
Temperatura, °C	580—640	550—610	580—640	600—660	625	650	650	650	640	620—640	555	570—650	560
Viteza volumară, l/l catalizator. h	0,2—0,5	0,5	0,2—0,4	—	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,25	0,5	0,5	0,5
Diluant: Raport hidrocarbură : diluant, în greutate	H_2O 1:1,2—1:3	H_2O 1:2,6—1:3	—	H_2O 1:2,6	CO_2	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O 1:2,7	H_2O 1:2,9	H_2O 1:3	—
Conținut de stiren în catalizat, %	37—40	38—40	37—48	Conversie 35—40	—	—	—	—	—	Conținut de nesaturate în catalizat, % 43,9—38	40	30—40 (650 °C) 30—32 (570 °C)	38—40
Randament, stiren, %	—	—	—	—	—	11,2 (*a*)	7,0 (*a*)	9,4 (*a*)	—	—	—	—	—
α-metilstiren, %	—	—	—	—	—	57,6 (*b*)	48,7 (*b*)	35,4 (*b*)	51,57 (*b*)	—	—	—	—
Selectivitate, * stiren, %	88—93	88—92	58—77	90	—	—	—	—	—	1—5	1—2,4	4 (570 °C) 16 (650 °C)	2
α-metilstiren, %	—	—	—	—	70	68	64	51,4	90,7	94—84	96—93,6	83 (570 °C) 60 (650 °C)	93—95
Observații	autoregenerativ	ciclul de 21—23 ore de reacție 1—2 ore de regenerare	ciclul de 4—6 ore de reacție	—	—	—	—	—	—	autoregenerativ	ciclul de 23 ore de reacție	ciclul de 4 ore de reacție	ciclul de 11—12 ore de reacție
Literatura	[39, 40, 48 52, 53, 33]	[40,48]	[40]	[4, 49]	[6]	[54]	[54]	[54]	[51]	[50]	[33, 50]	[50]	[50]

* Selectivitățile sînt calculate față de etilbenzenul, respectiv izopropilbenzenul supus dehidrogenării.

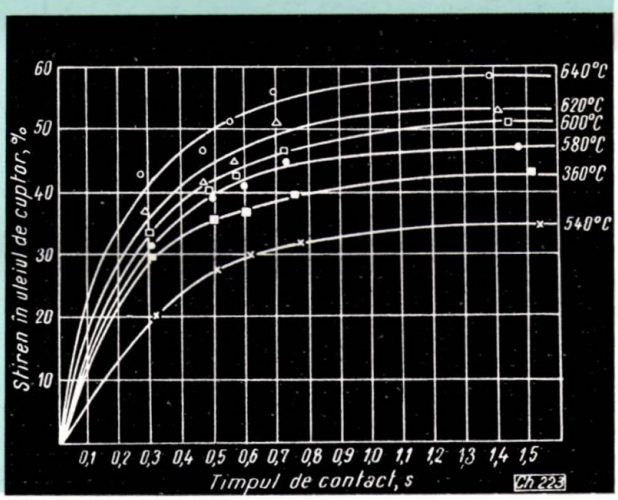
Pentru dehidrogenarea etilbenzenului, în S.U.A. se folosesc catalizatorii utilizați la dehidrogenarea butenelor. Catalizatorul pe bază de Fe_2O_3 și MgO ca suport a fost utilizat cu rezultate bune (tabela 3), fără regenerări prea dese. De cînd s-a trecut la utilizarea catalizatorului pe bază de oxid de fier fără suport la fabricarea butilenelor, același catalizator s-a aplicat cu succes și la dehidrogenarea etilbenzenului [49].

Încercările de dehidrogenare a etilbenzenului pe catalizatorul K-16 au arătat că se poate lucra în cicluri de numai 4—6 ore, după care este necesară o regenerare. Selectivitatea catalizatorului nu a putut depăși 77% [40].

Cele mai bune rezultate la dehidrogenarea etilbenzenului s-au obținut pe catalizatorii Styrolkontakt și K-12. Catalizatorul K-12 prezintă avantajul că lucrează la temperaturi mai scăzute decît catalizatorul Styrolkontakt, în special în condiții adiabatice, dar prezintă dezavantajul că necesită regenerări periodice la 22—23 ore de funcționare.

Reacția de dehidrogenare catalitică a izopropilbenzenului a fost cercetată de Balandin și Marukian [6] utilizînd un catalizator Cr_2O_3—CuO la 625°C, viteză volumară 0,4 l/l. h, în prezența bioxidului de carbon. Nickels și colaboratorii au studiat trei tipuri de catalizatori pentru dehidrogenarea izopropilbenzenului, și anume două pe bază de Al_2O_3 cu adaos de 1% oxid de nichel — respectiv

Fig. 5. Izotermele de reacție la dehidrogenarea etilbenzenului în prezența catalizatorului K-12.



15% Cr_2O_3 — și un al treilea din Fe_2O_3 pe suport de MgO, obținînd însă selectivități relativ scăzute [54].

I. V. Nicolescu și A. Nicolescu-Modestinu recomandă utilizarea unui catalizator de oxid de zinc — Zn III — cu compoziția 83,4% ZnO,

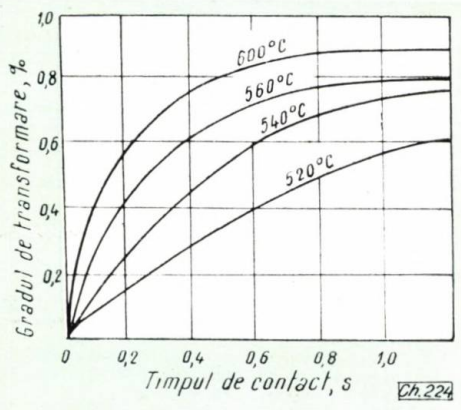


Fig. 6. Dependența gradului de transformare a izopropil-benzenului în funcție de timpul de contact și temperatură (raport de diluție hidrocarbură : abur = 1 : 3).

1% Cr_2O_3, 6% CaO, 7% Al_2O_3, 2,6% K_2O, care este foarte activ, dînd selectivități mari [51].

Korotkievici și colaboratorii [50] studiază utilizarea catalizatorilor Styrolkontakt, K-12, K-16 și K-18 la dehidrogenarea izopropilbenzenului. Cele mai bune rezultate se obțin cu catalizatorul K-12 în cicluri de 23 ore de funcționare, urmate de o oră de regenerare. În decurs de 2 000 ore, selectivitatea raportată la α-metilstiren scade de la 96 la 93,9%. Catalizatorul Styrolkontakt [50] autoregenerativ prezintă rezultate mai slabe, scăderea selectivității în decurs de 2 000 ore fiind de la 94 la 84%.

Cu catalizatorul K-18 se obțin rezultate bune, dar în cicluri de reacție de 10—12 ore, iar catalizatorul K-16, în cicluri de 4 ore, dă rezultate slabe în comparație cu ceilalți catalizatori. Rezultatele acestor catalizatori sînt, de asemenea, redate în tabela 3.

În figura 6 se prezintă gradul de transformare a izopropilbenzenului în α-metilstiren pe catalizatorul K-12, în funcție de temperatură și timpul de contact (diluția hidrocarbură: abur = 1 : 3) [49].

Concluzii

Pentru dehidrogenarea parafinelor la monoolefine, catalizatorul cel mai larg utilizat astăzi, care oferă suficiente garanții de eficacitate și de economicitate, este constituit dintr-un amestec de oxizi de crom, aluminiu și potasiu. Dintre aceștia, alumina trebuie să prezinte o activitate catalitică ridicată, imprimată de forma gamma.

În ceea ce privește catalizatorii pentru dehidrogenarea monoolefinelor la diolefine, se discută astăzi — pe plan mondial — două tipuri de catalizatori, cei preparați pe bază de oxizi metalici și cei pe bază de fosfat de calciu și nichel. Deși avantajele primului tip sînt în prezent evidente, este foarte probabil ca în curînd acestea să fie depășite.

În privința catalizatorilor pentru dehidrogenarea alchilbenzenilor se obțin rezultate foarte bune cu catalizatori pe bază de oxid de zinc, care au un caracter autoregenerativ.

Catalizatorii de tip K-12 prezintă avantajul — față de catalizatorii pe bază de oxid de zinc — că lucrează cu productivități identice la temperaturi mai scăzute dar prezintă dezavantajul că necesită regenerări periodice o dată la 24 ore.

Institutul Petrochim-Ploiești

Bibliografie

1. Florescu, M. În: Rev. Chim. **11**, nr. 8, aug. 1960, p. 433.
2. Smirnov, N. I., Sinteticeskie kauciuki, Leningrad, Goshimizdat, 1954.
3. Boundy, R. și Boyer, R., Styrene, New York, Reinhold Publ. Comp., 1952.
4. Kirbai, K. K., Himia uglevodorodov nefti, **2**, Leningrad, Gostoptehizdat, 1958.
5. Balandin, A. A. și Tolstopiatova, A. În: Jurnal obș. him., **17**, 1947, p. 2 182.
6. Balandin, A. A. și Marukian, G. M. În: Jurnal prikl. him., **2**, 1946, p. 305.
7. I. G. Farbenindustrie, Patent, Engl. 340587, 1929.
8. Zelinski, N. D., Balandin, A. A. și Marukian, G. M., Patent U.R.S.S. 59055, 1941; C.A. **39**, 1945, p. 950.
9. Mawiti, J., Zetterholm, E. E. și Hervert, G. În: I.E.C., **38**, 1946, p. 829.
10. Rossini, F. D. și Pitzer, K. În: J. Research (NBS), **36**, 1946, p. 559.
11. Nahin, P. și Huffman, H. În: Ind. Eng. Chem., **41**, nr. 8, aug. 1949, p. 2 021.
12. Diaconescu, I., Bălan, T., Niculescu, C., Ceafalan, N. și Diaconu, L., Contribuții la prepararea și studiul unor catalizatori de dehidrogenare a hidrocarburilor ușoare din seria alifatică. Sesiunea științifică a Inst. «Petrochim», iunie 1961; recenzat în Rev. Chim. **12**, nr. 12, dec. 1961, p. 731.
13. Brown, J., Clark, D. și Elliot, W. În: Jurnal Chem. Soc., nr. 1, ian. 1953, p. 84.
14. Archibald, R. și Greensfelder, B. În: Ind. Eng. Chem., **37**, nr. 4, apr. 1945, p. 356.
15. Pitzer, K. În: Ind. Eng. Chem., **46**, nr. 7, iul. 1954, p. 1 541.
16. Emmet, P. H. și Kearby, K. K., C.A. **39**, 1945, p. 3 421.
17. Emmet, P. H. și Kearby, K. K., C.A. **45**, 1951, p. 10 022.
18. Emmet, P. H. și Kearby, K. K., C.A. **42**, 1948, p. 3 648.
19. Lazzier, W. A., J. Am. Chem. Soc. **54**, 1932, p. 3 080.
20. Vendenski, J. și Vinnikova, S., Jurnal obș., him., **4**, 1934, 1936, p. 120.
21. Moldavski, L. și Kamușer, V., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **9**, 1936 p. 343.
22. Frost, A. V. și Altman, L. S. Trudî po cinetiku i katalizu, Moscova, Izd. Akad. Nauk., 1956, p. 117.
23. Burgin, J., Groll, H. și Roberts, R. M. În: Refiner, **17**, nr. 10, oct. 1938, p. 495.
24. Beeck, O. În: Nature, **136**, 1935, p. 1 028.
25. Burgin, J. și Groll, H. Patente U.S. 2 499 675, 1950; 2 184 234; 2 184 235, 1939; 2 217 865, 1940.
26. Yamasachi, G. C.A. **44**, 1950, p. 1 126.
27. Phillips Petroleum Comp., Patent Eng. 650 700.
28. Becker, H. și Streed, C., C.A. **52**, 1958, p. 3 144.
29. Komarevski, V. I. În: Oil Gas J., **43**, nr. 10, oct. 1944, p. 67.
30. Pitzer, E. W. și Owen, J. R., C.A. **48**, 1954, p. 10 955.
31. Pitzer, E. W., C.A. **46**, 1952, p. 4 149.
32. Pitzer, E. W. În: Ind. Eng. Chem., **46**, nr. 7, iul. 1954, p. 1 547.
33. Farberov, M. I. În: Him. nauka i prom., **1**, nr. 4, apr. 1959, p. 90.
34. Mathews, F. E., Perkin, W. H. și Weizmann, C., Patent Eng. 59320, 1910.
35. Mathews, F. E., Perkin, W. H. și Weizmann, C., Patent Eng. 17235, 1912.
36. Kearby, K. K. În: Ind. Eng. Chem., **42**, nr. 2, febr. 1950, p. 295.
37. Eggertsen, F. și Voge, H., Patent U.S. 2 414 585, 1947.
38. Eggertsen, F. și Davies, E. P., Patent U. S., 2 461 147, 1949.
39. Ohlinger, H. Polystyrol, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag, 1955.
40. Korotkievici, B. S., Sendrik, M. N., Bogdanova, O. K., Sceglova, A. P. și Vinogradova, N. P. În: Him. prom., nr. 4, april. 1961, p. 21—26.
41. Mark, H. și Wulff, C., D.R.P. 550 055, 1929.
42. Wulff. C. și Roell, E., D.R.P. 563 395, 1939; Patent U. S. 1 986 241 1935.
43. Johnson, J., IGFAG, Pat. Eng. 371 335, 1932.
44. Johnson, J., IGFAG, Patent Eng. 340 587, 1930.
45. Phillips Petr. Comp., Patent Eng. 155 066, 1950.
46. Charles, E. și Morell C., C. A. **43**, 1949, p. 680-*e*.
47. Ohlinger, H. și Stadelman, S. În: Ann. J, **IV**, d/120, 1942, p. 72 179; D.R.P. 767225, 1952.
48. Kalmuțchi, G., Mocearov, V., Moldovan, G. și Stîrcu-Oprescu, E., Contribuții la studiul catalizatorilor de dehidrogenare a etilbenzenului; Sesiunea științifică a Inst. Petrochim, iunie 1961; recenzat în Rev. Chim. **12**, nr. 12, 1961, p. 731.
49. Kearby, K. K. și Emmet, P. H. În: Catalysis, New York, Reinhold Publ. Comp., 1955, vol. 3, p. 453—491.
50. Korotkievici, B. S., Șendrik, M. N., Listopadov, M. V., Cernov, N. N. și Vinogradova, N. P., Sintez monomerov dlea proizvodstva sinteticeskovo kauciuka, Leningrad, Goshimizdat, 1960, p. 162—187.
51. Nicolescu, I. V. și Nicolescu-Modestinu, A. În: Rev. Chim. **11**, nr. 8, aug. 1960, p. 452—458.
52. Șatalov, V. P. și Velikanova, L. A. Sinteza monomerov dlea proizvodstva sinteticeskovo kauciuka, Leningrad, Goshimizdat, 1960, p. 187—197.
53. Șatalov, V. P. și Velicanova, L. A. În: Him. prom. **1**, 1960, p. 31—33.
54. Nickels, E. J., Webb, A. G., Heintzelman, W. și Corson, B. B. În: Ind. Eng. Chem., **41**, nr. 3, 1949, 563—566.

A. Wohl

Contribuţie la calculul coloanelor de rectificare

I. Rectificarea discontinuă a unui amestec binar ideal, în vederea eliminării componentului volatil, prezent în urme

Rectificarea este cunoscută ca una dintre cele mai importante metode de purificare a halogenurilor de siliciu destinate obţinerii siliciului ultrapur pentru semiconductoare [1, 2]. Urmărind o asemenea problemă într-un laborator de la ICECHIM, s-a căutat posibilitatea determinării numărului de talere teoretice şi prevederii modului în care compoziţia reziduului din blaz (respectiv a distilatului) variază în funcţie de cantitatea de distilat separat la o rectificare periodică, atunci cînd unul dintre componenţi trebuie obţinut într-o stare de extremă puritate.

1. La început s-a abordat cazul amestecurilor binare. Deşi problema este bine cunoscută, totuşi, din literatura consultată [3—17], rezolvarea ei nu reieşea destul de explicit. De aceea s-a considerat oportună publicarea unor soluţii ale căror deducţii şi aplicaţii pentru cazul distilării discontinue nu s-au întîlnit în sursele studiate.

Au fost admise următoarele ipoteze simplificatoare:

— soluţiile sînt ideale;

— numărul de moli de vapori care se formează în coloană este acelaşi pe fiecare taler (căldurile de vaporizare ale componenţilor sînt egale între ele);

— condensatorul de reflux produce condensarea completă a vaporilor care părăsesc ultimul taler (din vîrful coloanei).

Ca bază pentru calculele efectuate s-a presupus că linia reprezentativă a funcţiei $y = f(x)$, în regiunile apropiate de $x = 0$ (component B aproape pur), şi $x = 1$ (component A aproape pur) este o dreaptă.

Justificarea acestei convenţii se face pe baza următoarelor argumente:

a) Aspectul general al curbelor y, x; la cele două capete ale ei, curba poate fi asimilată cu o dreaptă.

b) Deoarece, conform legii lui Raoult, $y = \frac{P_A}{P} \cdot x$, raportul y/x variază proporţional cu P_A dacă distilarea are loc la presiune totală constantă. Însă variaţiile mici ale lui x implică modificări neînsemnate ale punctului de fierbere al amestecului binar. Pentru temperaturi atît de apropiate, variaţiile presiunii de

Notaţiile adoptate au fost următoarele:

P_A — presiunea de vapori a componentului A pur, mai volatil;
P_B — presiunea de vapori a componentului B pur;
P — presiunea totală de vapori a amestecului format din A şi B;
x — fracţiunea molară a componentului A în lichidul format din A şi B;
y — fracţiunea molară a componentului A în vaporii formaţi din A şi B;
α — volatilitatea relativă;
x_0, respectiv y_0 — fracţiunea molară a componentului volatil în lichidul, respectiv în vaporii, din blaz;
x_i, respectiv y_i — fracţiunea molară a componentului volatil în lichidul care se scurge de pe talerul de ordinul i, respectiv în vaporii care se ridică de pe acest taler; i poate lua valorile 1, 2, 3 ... n; x_n şi y_n corespund ultimului taler (cel din vîrful coloanei);
$x_D = y_D$ — fracţiunea molară a componentului volatil în distilat;
m — coeficientul unghiular al liniei de operaţii avînd ecuaţia:

$$y = m\,x + b \left(\text{se ştie că } m = \frac{R}{R+1}, \text{ iar } b = \frac{x_D}{R+1} \right);$$

n — numărul de talere teoretice;
R — raportul (cifra) de reflux definit prin $R = \frac{L}{D^+}$, în care:
L este numărul de moli de lichid care se scurge de pe fiecare taler, în timp ce se formează D^+ moli de distilat;
D — moli de distilat colectat (îndepărtat din coloană şi blaz);
V — numărul de moli de vapori care se ridică din blaz şi de pe fiecare taler, în timp ce se formează D^+ moli de distilat;
x^* şi y^* — coordonatele punctului de intersecţie a liniei de operaţii cu dreapta de echilibru (respectiv curba de echilibru); se ştie că $R = \frac{x_D - y^*}{y^* - x^*}$;
R_{min} — raportul de reflux minim; se ştie că $R_{min} = \frac{x_D - y_0}{y_0 - x_0}$;
x_0^0, respectiv y_0^0 — fracţiunea molară iniţială a componentului volatil în lichidul din blaz, respectiv în vaporii care se ridică din blaz;
B_0 — numărul iniţial de moli de amestec introdus în blaz.

vapori (P_A) pot fi neglijate între anumite limite de erori. Deci pentru:

$$0 \leqslant x \leqslant \varepsilon \quad \text{și} \quad (1 - \varepsilon) \leqslant x \leqslant 1,$$

avem $y/x \approx$ constant, curba y, x reducîndu-se la o dreaptă care trece prin originea sistemului de coordonate.

În regiunea $x \approx 1$, curba experimentală se confundă cu o dreaptă, dar care nu trece prin origine. Această nepotrivire se datorește faptului că legea lui Raoult își pierde valabilitatea în acest domeniu.

2. Partea întîi a acestei lucrări se ocupă de îndepărtarea foarte avansată a impurității mai volatile dintr-un amestec binar, deci de cazul cînd curba de echilibru se confundă cu o dreaptă care trece prin origine și are drept coeficient unghiular $\alpha = P_A/P$.

În figura 1 se prezintă schematic determinarea grafică a numărului de talere teoretice în acest caz-limită.

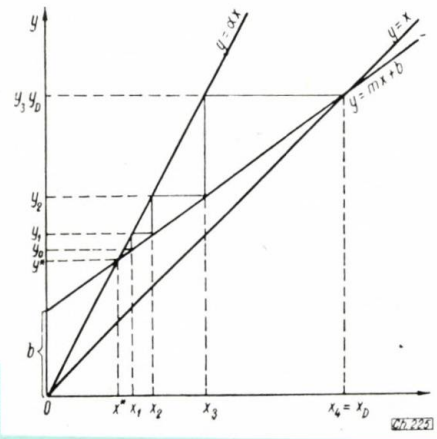


Fig. 1. Schema determinării grafice a numărului de talere pentru cazul-limită $0 \leqslant x \leqslant \varepsilon$.

A. Calculul numărului de talere prin metodele geometriei analitice dă:

$$x_1 = \frac{\alpha}{m} x_0 - \frac{b}{m};$$

$$x_2 = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^2 x_0 - \frac{b}{m}\left(1 + \frac{\alpha}{m}\right);$$

$$x_3 = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^3 x_0 - \frac{b}{m}\left(1 + \frac{\alpha}{m} + \frac{\alpha^2}{m^2}\right).$$

În general avem:

$$x_i = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^i x_0 - \frac{b}{m}\left[1 + \frac{\alpha}{m} + \frac{\alpha^2}{m^2} + \ldots \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{i-1}\right];$$

sau

$$x_i = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^i x_0 - \frac{b}{m} \frac{\left(\frac{\alpha}{m}\right)^i - 1}{\frac{\alpha}{m} - 1} \qquad (1)$$

Din figura 1 se vede că:

$$x_D = y_D = y_n = \alpha x_n.$$

Astfel rezultă:

$$\left(\frac{m}{\alpha}\right)^n = \frac{\alpha x_0 \left(1 - \frac{m}{\alpha}\right) - b}{x_D \left(1 - \frac{m}{\alpha}\right) - b}, \qquad (2)$$

sau:

$$n = \frac{\lg\left[\alpha x_0 \left(1 - \frac{m}{\alpha}\right) - b\right] - \lg\left[x_D \left(1 - \frac{m}{\alpha}\right) - b\right]}{\lg \frac{m}{\alpha}}. \qquad (3)$$

Ținînd seamă de relațiile dintre m, b, R și x_D, ecuația (3) se mai poate scrie:

$$n = \frac{\lg[x_D R(\alpha - 1)] - \lg\left[\alpha x_0 [R(\alpha - 1) + \alpha] x_D / x_0\right]}{\lg \frac{\alpha(R+1)}{R}}. \qquad (3')$$

O b s e r v a ț i e : Făcînd $R = R_{\min}$ și introducînd valoarea acestuia în ecuația de mai sus, se observă că:

$$\alpha x_0 [R_{\min}(\alpha - 1) + \alpha - x_D/x_0] = 0,$$

dat fiind că:

$$R_{\min} = \frac{x_D - \alpha x_0}{x_0(\alpha - 1)}$$

și deci:

$$\lim_{R \to R_{\min}} n \to +\infty$$

ceea ce constituie o verificare a justeței ecuației (3').

B. Din ecuația (2) *se deduce:*

$$\frac{x_0}{x_D} = \frac{1}{\alpha + R(\alpha - 1)}\left[\frac{R^{n+1}(\alpha - 1)}{(R+1)^n \cdot \alpha^{n+1}} + 1\right]. \qquad (4)$$

În cele ce urmează se va nota:

$$\frac{x_0}{x_D} = K. \qquad (4')$$

O b s e r v a ț i i :

a) Deoarece $\alpha > 1$, cînd R este finit, o dată cu creșterea lui n valoarea fracției:

$$\frac{R^{n+1}(\alpha - 1)}{(R+1)^n \cdot \alpha^{n+1}} = \frac{R}{\left(1 + \frac{1}{R}\right)^n} \frac{\alpha - 1}{\alpha^{n+1}}$$

scade, ajungînd la un moment dat neglijabilă față de 1. Aceasta înseamnă că:

$$\lim_{n \to +\infty} \frac{x_0}{x_D} = \frac{1}{\alpha + R(\alpha - 1)}. \qquad (5)$$

Cu alte cuvinte, puterea de separare a coloanei (proporțională cu raportul $x_D/x_0 = 1/K$) nu poate fi mărită peste o anumită limită, prin sporirea numărului de talere, dacă raportul de reflux este finit.

b) Știind că $R \to \infty$ (reflux total) implică $m = 1$ și $b = 0$ și introducînd aceste valori în ecuația (2), se obține:

$$\lim_{R\to\infty} \frac{x_0}{x_D} = \lim_{R\to\infty} K = \frac{1}{\alpha^{n+1}}, \qquad (6)$$

adică puterea de separare a coloanei poate fi mărită — în principiu — infinit de mult, prin creșterea numărului de talere, dacă se lucrează la reflux total.

Din relația (6) se deduce:

$$n = \frac{\lg x_D - \lg x_0}{\lg \alpha} - 1, \qquad (6')$$

care este un caz-limită al ecuației lui Fenske [5].

c) Din ecuația (5) se poate regăsi valoarea lui R_{min} (corespunzătoare unui număr de talere infinit):

$$R_{min} = \frac{x_D - \alpha x_0}{x_0 (\alpha - 1)}.$$

C. Calculul variației compoziției reziduului din blaz cu cantitatea de distilat colectat (făcînd abstracție de reținerea coloanei). Se stabilește următorul bilanț de materiale:

Moli de component volatil rămas în blaz după colectarea a D moli distilat (I) = moli de component volatil introduși în blaz inițial (II) minus moli de component volatil îndepărtat o dată cu cei D moli de distilat (III). Deci:

$$I = (B_0 - D)\, x_0; \qquad (7)$$

$$II = B_0 x_0^0; \qquad (8)$$

$$III = \int_0^D x_D \, dD, \qquad (9)$$

rezultînd următoarea ecuație a bilanțului de materiale:

$$(B_0 - D)\, x_0 = B_0 x_0^0 - \int_0^D x_D \, dD. \qquad (10)$$

Ținînd seamă de ecuațiile (4) și (4') se mai poate scrie:

$$K (B_0 - D)\, x_D = B_0 x_0^0 - \int_0^D x_D \, dD. \qquad (10')$$

Derivînd în raport cu D, se obține următoarea ecuație diferențială:

$$\frac{dx_D}{dD} (B_0 - D)\, K = x_D (K - 1). \qquad (11)$$

Soluția acesteia este:

$$x_D = x_D^0 \left(\frac{B_0 - D}{B_0} \right)^{\frac{1}{K} - 1}. \qquad (12)$$

Se vede că x_D^0 este valoarea lui x_D pentru $D = 0$. Pentru determinarea acesteia, înlocuim $D = 0$ în relația (10'). Rezultă:

$$K B_0 x_D^0 = B_0 x_0^0,$$

de unde:

$$x_D^0 = \frac{x_0^0}{K}. \qquad (13)$$

Deci:

$$x_0 = x_0^0 \left(1 - \frac{D}{B_0} \right)^{\frac{1}{K} - 1}. \qquad (12')$$

O b s e r v a ț i e : Cantitatea (în moli) de component volatil conținut în D moli de distilat colectat este:

$$\int_0^D x_D \, dD = B_0 x_0^0 \left[1 - \left(\frac{B_0 - D}{B_0} \right)^{\frac{1}{K}} \right]. \qquad (14)$$

3. Exemple numerice. Îndepărtarea impurității de BCl_3 din $HSiCl_3$ se efectuează prin rectificare discontinuă, cu reflux constant. Distilarea se realizează la presiunea de 1 at, adică $P = 760$ mm col. Hg. Amestecul de $HSiCl_3$-BCl_3 este considerat ideal.

Tensiunea de vapori a $HSiCl_3$ s-a calculat după formula:

$$\lg p = -\frac{1\,924}{T} + 19{,}18 - 4{,}02 \lg T \; (p \text{ în torr}, T \text{ în °K}) \; [18],$$

iar cea a BCl_3 după formula:

$$\lg p = \frac{T - T_B}{T} \left[A - B \frac{T - T_B}{T_B} + C \left(\frac{T - T_B}{T_B} \right)^2 \right] [19],$$

în care:

$T_B = 285{,}5$ (temperatura absolută de fierbere a BCl_3);

$A = 4{,}480$; $B = 0{,}76$; $C = 0{,}82$ (p în at, T în °K).

Conținuturile molare de BCl_3 în faza lichidă și de vapori în amestecul $HSiCl_3$-BCl_3 (la 760 mm col. Hg) sînt redate în tabela 1 pentru temperaturi apropiate de punctul de fierbere al $HSiCl_3$.

Tabela 1

CONȚINUTURILE MOLARE DE BCl_3 ÎN FAZA LICHIDĂ (x) ȘI DE VAPORI (y) ÎN AMESTECUL $HSiCl_3$-BCl_3 (P = 760 torr)

t °C	P_A (BCl_3), torr	P_B ($HSiCl_3$), torr	$x = \frac{P - P_B}{P_A - P_B}$ (BCl_3 în lichid)	$y = \frac{P_A}{P} x$ (BCl_3 în vapori)	$\frac{y}{x} = \frac{P_A}{P} = \alpha$
30,0	1 368	714,5	0,0696	0,125	1,80
31,0	1 420	746,5	0,02004	0,03744	1,87
31,3	1 432,4	751,6	0,01234	0,0233	1,889
31,5	1 441,5	756,5	0,005110	0,0097	1,897
31,6	1 445	758,6	0,00204	0,00388	1,90
31,7	—	761,9	—	—	—

Se vede din tabela 1 că, pentru concentrații în BCl_3 sub 2% ($x = 0{,}02$), valoarea lui y/x este aproximativ constantă, putînd fi considerată egală cu 1,9.

A. Calculul numărului de talere teoretice se face pe baza datelor experimentale, după formula (3').

Se cere:

— cunoașterea lui R;

— determinarea analitică a compoziției blazului (x_0) la un moment dat și a distilatului (x) rezultat în același moment.

Numărul de talere se poate stabili și din formula (6′) valabilă pentru refluxul total. În acest caz, valorile lui x_0 și x_D nu variază în timpul distilării.

B. Rezolvarea următoarei probleme: Ce cantitate de distilat trebuie îndepărtată pentru ca concentrația

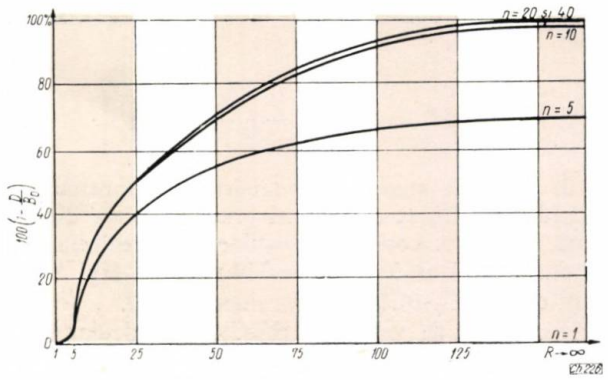


Fig. 2. Dependența procentajului de $HSiCl_3$ rămas în blaz $100\left(1-\frac{D}{B_0}\right)$ cu 10^{-7}% BCl_3, după rectificarea discontinuă a unui amestec inițial cu 1% BCl_3, de R și n.

BCl_3 în blaz să scadă pînă la o anumită valoare? Ce compoziție va avea atunci distilatul? Reținerea coloanei se consideră neglijabilă.

Se va utiliza ecuația (12′), respectiv varianta ei:

$$\lg\left(1-\frac{D}{B_0}\right)=\frac{\lg x_0-\lg x_0^0}{\frac{1}{K}-1}. \qquad (12'')$$

Fie valorile:

$B_0 = 100$ moli; $x_0^0 = 0{,}01$ moli/mol; $\alpha = 1{,}9$; x_0 (fracția molară a BCl_3 în blaz după rectificare) $= 1{,}10^{-9}$ moli/mol.

Pentru calculul lui K se iau următoarele cazuri:

$$R=1\begin{cases}n=1\\n=5\\n=10\\n=20\\n=40\end{cases}\quad R=5\begin{cases}n=1\\n=5\\n=10\\n=20\\n=40\end{cases}\quad R=25\begin{cases}n=1\\n=5\\n=10\\n=20\\n=40\end{cases}$$

$$R=50\begin{cases}n=1\\n=5\\n=10\\n=20\\n=40\end{cases}\quad R_{\text{total}}\begin{cases}n=1\\n=5\\n=10\\n=20\\n=40\end{cases}$$

K se calculează după formula (4), respectiv (6). Valorile obținute au fost rezumate în tabela 2.

Pentru o mai bună ilustrare a influenței cifrei de reflux (R) și a numărului de talere teoretice (n) asupra eficacității rectificării, în figura 2 s-a

Tabela 2

CALCULUL LUI D DUPĂ FORMULA (12′′)

R	n	$\frac{1}{\alpha+R(\alpha-1)}$	$\frac{R^{n+1}(\alpha-1)}{(R+1)^n\alpha^{n+1}}$	K	$\frac{1}{K}-1$	$\lg\left(1-\frac{D}{B_0}\right)$	$1-\frac{D}{B_0}$	D
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	0,357	0,1247	0,4016	1,49	$\bar{5}$,302	$2{,}004.10^{-5}$	~100
1	5	0,357	$4{,}746.10^{-3}$	0,3588	1,787	$\bar{4}$,083	$1{,}211.10^{-4}$	99,99
1	10	0,357	$7{,}536.10^{-6}$	0,357	1,80	$\bar{4}$,115	$1{,}3.10^{-4}$	99,99
1	20	0,357	—	0,357	1,80	$\bar{4}$,115	$1{,}3.10^{-4}$	99,99
1	40	0,357	—	0,357	1,80	$\bar{4}$,115	$1{,}3.10^{-4}$	99,99
5	1	0,1563	1,039	0,3186	2,138	$\bar{4}$,726	$5{,}3.10^{-4}$	99,95
5	5	0,1563	0,03051	0,1611	5,207	$\bar{2}$,655	0,0452	95,48
5	10	0,1563	$6{,}229.10^{-4}$	0,1563	5,40	$\bar{2}$,702	0,0504	94,96
5	20	0,1563	—	0,1563	5,40	$\bar{2}$,702	0,0504	94,96
5	40	0,1563	—	0,1563	5,40	$\bar{2}$,702	0,0504	94,96
25	1	0,041	5,992	0,2867	2,488	$\bar{3}$,187	0,001538	99,85
25	5	0,041	0,3118	0,05379	17,59	$\bar{1}$,602	0,3999	60,01
25	10	0,041	0,01301	0,04153	23,08	$\bar{1}$,6967	0,4974	50,26
25	20	0,041	$1{,}43.10^{-5}$	0,041	23,40	$\bar{1}$,701	0,503	49,7
25	40	0,041	—	0,041	23,40	$\bar{1}$,701	0,503	49,7
50	1	0,0213	12,23	0,2818	2,548	$\bar{3}$,252	0,001786	99,82
50	5	0,0213	0,6877	0,03596	26,81	$\bar{1}$,7389	0,5481	45,19
50	10	0,0213	0,03163	0,02198	44,5	$\bar{1}$,8427	0,6961	30,39
50	20	0,0213	$4{,}23.10^{-5}$	0,0213	45,9	$\bar{1}$,8475	0,704	29,6
50	40	0,0213	—	0,0213	45,9	$\bar{1}$,8475	0,704	29,6
total	1	—	—	0,2770	2,611	$\bar{3}$,319	0,002084	99,79
total	5	—	—	0,02124	46,08	$\bar{1}$,8481	0,7049	29,51
total	10	—	—	$8{,}57.10^{-4}$	1 165	$\bar{1}$,9940	0,9863	1,37
total	20	—	—	$1{,}40.10^{-7}$	$7{,}2.10^{5}$	~0	~1	~0
total	40	—	—	$3{,}71.10^{-12}$	$2{,}7.10^{11}$	~0	~1	~0

reprezentat variația procentajului de triclorsilan rămas în blaz — 100 $(1 - D/B_0)$ — cu un conținut de $1.10^{-7}\%$ BCl_3, după rectificări efectuate cu diferite rapoarte de reflux și numere de talere teoretice.

Concluzii

S-au dedus formule privind rectificarea discontinuă a unor amestecuri binare ideale, în cazul cînd concentrația componentului volatil este foarte mică. Aceste formule permit:

— Determinarea numărului de talere teoretice (n) pentru orice raport de reflux (R).

— Calculul variației compoziției amestecului între două puncte arbitrare ale coloanei (inclusiv blazul și distilatul), dacă se cunosc R și n.

— Calculul variației compoziției amestecului în orice punct al coloanei, în funcție de cantitatea de distilat colectat la o funcționare discontinuă a coloanei.

Ca exemplu numeric s-au calculat procentajele de $HSiCl_3$ cu $10^{-7}\%$ BCl_3, care se pot obține dintr-o cantitate inițială oarecare de $HSiCl_3$ cu 1% BCl_3, prin rectificare discontinuă cu rapoarte de reflux și numere de talere teoretice diferite. Sistemul $HSiCl_3$-BCl_3 a fost considerat ideal.

Din rezultatele obținute se poate trage concluzia că recuperarea unei cantități practic acceptabile de $HSiCl_3$ este posibilă numai lucrînd cu $R \geqslant 25$.

Formulele deduse explică cantitativ unele dificultăți ivite la obținerea prin distilare a substanțelor cu un grad de puritate extrem de avansat, necesar în industria semiconductoarelor.

Bibliografie

1. Niselson, L. A. și Petrusevici, I. V. În: Jurnal neorganiceskoi himii **6**, nr. 3, martie 1961, p. 748—749.
2. Hoffman, H. În: Przemysl Chemiczny, **39**, nr. 10, octombrie 1960, p. 603—607.
3. *** Procese și aparate în industria chimică, București, Editura tehnică, 1959.
4. Kasatchin, A. G. Procese și aparate principale în tehnologia chimică, București, Editura tehnică (traducere după originalul sovietic, ed. 1950).
5. *** Technique of organic chemistry. Vol. IV: Distillation. Arnold Weissberger. Ed. Intersciences Publishers, Inc. New York, 1951.
6. Krell, E. Handbuch der Laboratoriumsdestillation, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958.
7. Robu, I. V. În: Monitorul Petrolului Romîn, 1942, p. 311.
8. Krapuhin, V. V. și Cerniaev, V. N. În: Izvestiia vîsșih ucebnih zavedenii țvetnaia metallurghia, nr. 6, iunie 1960, p. 124—131.
9. Cernaev, V. N. și Niselson, L. A. În: Izvestiia vîsșih ucebnih zavedenii țvetnaia metallurghia, nr. 2, febr. 1961, p. 135—142.
10. Horvath, P. J. și Schubert, B. F. În: Chemical Engineering **65**, nr. 3, martie 1958, p. 129—132.
11. Beychock, M. R. În: Chemical Engineering Progress, **47**, nr. 2, febr. 1951, p. 265—268.
12. Thomson, G. W. și Beatty, H. A. În: Ind. Eng. Chem. **34**, nr. 9, sept., 1942, p. 1124—1130.
13. Edgeworth-Johnstone, R. În: Ind. Eng. Chem. **35**, nr. 4, aprilie 1943, p. 407—410.
14. Faassen, J. W. În: Ind. Eng. Chem. **36**, nr. 3, martie 1944, p. 248—252.
15. Edgeworth-Johnstone, R. În: Ind. Eng. Chem. **36**, nr. 11, noiembrie 1944, p. 1068—1070.
16. Underwood, A. J. V. În: Journal of the Institute of Petroleum, **30**, nr. 8, august 1944, p. 225—242.
17. Stoppel, A. E. În: Ind. Eng. Chem. **38**, nr. 12, decembrie 1946, p. 1271—1272.
18. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen. Ed. 6, 1960.
19. *** International Critical Tables, vol. III, p. 232 (respectiv 228). McGraw Book Company, Inc. New York and London, 1928.

Folosirea izotopilor în industrie

Izotopii radioactivi au un rol important în controlul proceselor fizice și chimice în industrie. Tehnica cea mai adecvată constă în introducerea izotopului radioactiv sau a unui compus marcat cu izotopul radioactiv în proces și urmărirea lor prin măsurările cantitative și a radiațiilor emise.

Prin adăugare de cantități mici de izotopi la compușii neambalați care se transportă în cursul unui proces tehnologic prin diverse conducte sau alte dispozitive de transport se poate determina distribuția vitezelor de flux, repartiția vitezelor la ramificații și timpul de recirculare. Această metodă a fost utilizată cu succes în special în industria de ciment și industria de îngrășăminte sintetice, precum și acolo unde se lucrează în pat fluidizat. Repartiția apelor reziduale în fluvii și în mare a fost urmărită cu ajutorul sodiului-24. Curgerea lichidelor în conducte poate fi urmărită și măsurată fără întrebuințarea contoarelor. Locul unde s-a produs o astupare a unei conducte subterane poate fi ușor găsit prin introducerea unui balon mic de cauciuc, cu un conținut de sodiu-24 și urmărirea drumului acestuia cu ajutorul unui detector portativ de raze γ. Găuri sau neetanșeități în conducte, schimbătoare de căldură etc. pot fi găsite prin introducerea unei soluții radioactive în sistem.

Cu ajutorul gazelor radioactive, de exemplu cripton-85 în furnale s-a putut determina viteza și repartiția gazelor. În mod similar se pot determina datele referitoare la sisteme de ventilație în fabrici, însă în acest caz se întrebuințează în loc de cripton, care are o perioadă de înjumătățire de 10,5 ani, argon-41 cu o perioadă de înjumătățire de numai 109 min. Etanșeitatea aparatelor sau pieselor ermetic închise, ca de exemplu a tranzistoarelor, poate fi examinată prin introducerea lor într-o atmosferă de cripton-85 sub presiune și apoi identificarea eventualelor neetanșeități cu ajutorul unui contor Geiger-Müller sau cu un contor de scintilație.

Uzura pieselor mecanice, ca de exemplu a lagărelor sau a suprafețelor supuse frecării, poate fi studiată și măsurată prin incorporarea unui compus radioactiv în piesă. Lubrifiantul folosit transportă cantități foarte mici, dar bine detectabile, de compuși radioactivi, care pot fi măsurate exact. Uzura uneltelor, ca de exemplu a cuțitelor mașinilor-unelte din carbura de wolfram, poate fi determinată din urmele radioactive pe obiectul prelucrat, lăsate de cuțitul radioactiv, în cantitate de cîteva micrograme.

Transferul cantităților mai mici decît 1 γ metal între contacte electrice poate fi, de asemenea, detectat cu ajutorul atomilor marcați.

Aliajele metalice pot fi studiate prin autoradiografie cu ajutorul izotopilor radioactivi, incorporați în ele.

Analiza radioactivă este și ea utilă în special la determinarea urmelor de impurități, pentru o serie de elemente, fiind metoda cea mai exactă.

Au fost elaborate aparate de măsurat grosimi, fără contact cu obiectul de măsurat, prin folosirea izotopilor emițători de raze β sau γ. Pentru folii metalice foarte subțiri se întrebuințează aparate emițătoare de raze α. Nivelul lichidelor în rezervoare închise sau în conducte verticale poate fi indicat cu ajutorul măsurătoarelor de nivel. Acestea constau din două surse radioactive, montate pe același nivel în două părți opuse a rezervorului. Dacă lichidul depășește acest nivel, intensitatea radiațiilor scade și instalația de alarmă intră în funcțiune. Dispozitive similare, mai mult sau mai puțin complicate, pot fi folosite în industria nucleară și în diverse alte industrii.

Măsurarea densității unor materiale sau materiale de construcție poate fi efectuată, de asemenea, cu ajutorul razelor emise de izotopi, incorporați în aparate portative, cu surse de raze γ sau de neutroni.

Radiografia cu raze γ poate fi folosită la examinarea instalațiilor sudate, a betonului armat etc. pentru detectarea fisurilor.

N. Goldenberg și T. Boiangiu

Prelucrarea polietilenei sintetizate cu catalizator amil-sodiu

Nota I. Studiul caracteristicilor și al capacității de curgere a polimerului

În anul 1956, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu și colaboratorii săi au elaborat un nou procedeu de polimerizare a etilenei la presiune mică, folosind amil-sodiu drept catalizator [1]. Noul produs prezintă avantajul că folosește un catalizator ușor de fabricat, iar caracteristicile produsului obținut sînt diferite de ale celorlalte tipuri de polietilenă cunoscute, lărgindu-se astfel sortimentul tipurilor de poliolefine.

Principalele particularități ale noului polimer sînt următoarele:

— greutate moleculară medie foarte ridicată;
— solubilitate foarte redusă în solvenții uzuali pentru polietilenă;
— temperatură de înmuiere relativ ridicată;
— caracteristici mecanice superioare.

În cele ce urmează se prezintă unele caracteristici ale acestui polimer, obținut în laboratoarele secției pentru prelucrarea și încercarea materialelor plastice din ICECHIM, pe produse dintr-o instalație-pilot. Rezultatele sînt bazate pe încercările efectuate asupra mai multor șarje, alese astfel ca ele să cuprindă, pe cît posibil, gama produselor care se obțin prin acest procedeu.

În lucrarea de față, rezultatele au fost ordonate după valorile crescînde ale limitei superioare de curgere la tracțiune. S-a ales acest criteriu deoarece s-a constatat că el diferențiază cel mai mult șarjele de polimer între ele.

Caracteristicile fizico-mecanice ale polimerului

Caracterizarea polimerului s-a făcut pe plăci presate din polimer, fără nici un adaos. Din aceste plăci au fost decupate, prin ștanțare, epruvete care au fost încercate în condiții standard, comparativ cu polietilena cu catalizator trietil-aluminiu (Ziegler).

În cele ce urmează vom nota polietilena cu catalizator amil-sodiu P.E.A.S., iar polietilena cu catalizator trietil-aluminiu, P.E.T.A.

Rezultatele obținute în încercări la temperatura ambiantă, redate în tabela 1, arată că în intervalul cercetat polimerul nu prezintă diferențe esențiale. O variație mai pronunțată se constată la modulul de elasticitate (fig. 1), care prezintă o dependență clară de limita de curgere superioară.

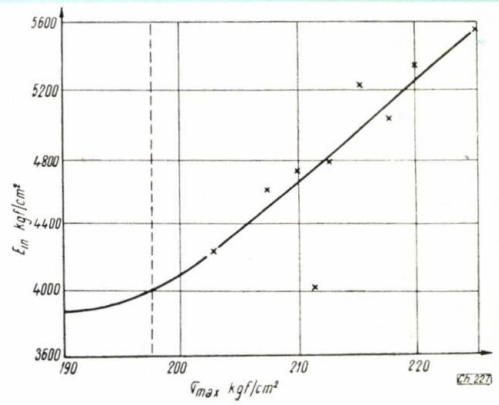


Fig. 1.

Comparativ cu P.E.T.A., se constată următoarele deosebiri mai caracteristice:

— diferența dintre limita de curgere superioară și cea inferioară este în cazul P.E.A.S. cu mult mai mică decît la P.E.T.A., acest fapt datorîndu-se unei structuri moleculare deosebite;

— rezistența la șoc pe epruvete crestate este net superioară la P.E.A.S., ceea ce are avantaje practice evidente.

Comportarea la tracțiune este particulară acestui polimer și la temperaturi superioare celei ambiante. Rezultatele prezentate în tabela 2 arată că:

a) Limita de curgere inferioară la tracțiune este foarte apropiată de cea superioară la P.E.A.S., în timp ce la P.E.T.A. nu reprezintă decît 50%.

b) Rezistența la rupere la 100 °C reprezintă la P.E.A.S. aproximativ 50% din valoarea aceleiași caracteristici determinate la 20 °C, în timp ce la P.E.T.A. coboară la circa 30% (fiind inițial practic de 50% față de aceea a P.E.A.S.) (fig. 2).

c) Alungirea la rupere la 100 °C crește la P.E.A.S. față de alungirea la rupere determinată la 60 °C, deci curgerea vîscoasă nu elimină pe cea plastică. În condiții similare P.E.T.A. pierde din capacitatea de alungire.

În ansamblu aceste date reflectă o mai bună comportare la temperaturi ridicate a P.E.A.S. decît a P.E.T.A.

O serie de experiențe preliminare au arătat o mai bună termostabilitate dimensională a P.E.A.S. Cu toate că temperaturile de deformare Vicat ale celor două polietilene sînt relativ apropiate, la temperaturi mai ridicate comportarea lor este diferită. Așa, de pildă, la 140°C plăcile presate din P.E.A.S. își schimbă foarte puțin forma chiar după 12 ore, pe cînd plăcile din P.E.T.A. se deformează cu contracții și distorsiuni foarte pronunțate după primele trei ore. Această deosebire este legată, fără îndoială, de structura celor doi polimeri și ea prezintă avantaje în anumite utilizări.

Pentru patru șarje de P.E.A.S. s-a determinat și comportarea la tracțiune la temperaturi scăzute. Rezultatele prezentate în tabela 3 arată că limita superioară de curgere crește cu aproximativ 30% și aproximativ în aceeași măsură scade alungirea la rupere, date care indică o excelentă comportare elastică la temperaturi scăzute.

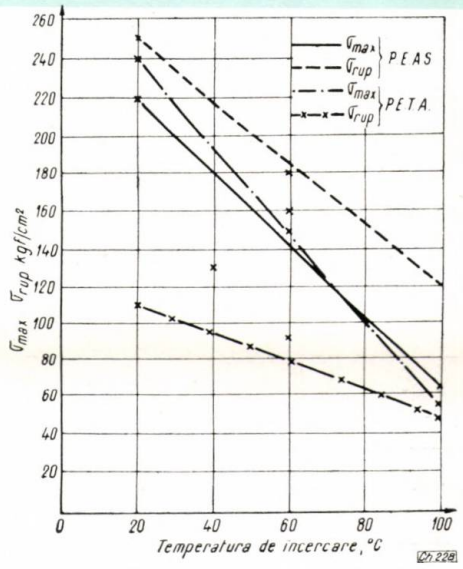


Fig. 2.

Tabela 1

EPRUVETE PRESATE DIN PRAF

Caracteristici	Metoda de încercare	U/M	Temperatura de încercare, °C	Șarje P.E.A.S. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	P.E.T.A.
Limita superioară de curgere la tracțiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	190	202	207	210	211	212	214	215	220	222	239
Limita inferioară de curgere la tracțiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	188	155	190	200	194	210	190	197	210	196	114
Rezistența la tracțiune la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	212	206	260	232	313	268	210	298	250	256	113
Alungirea la limita de curgere superioară	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	%	20	14	14	12	9	12	12	12	13	12	11	11
Alungirea la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	%	20	307	330	470	570	380	303	270	290	323	370	400
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate	STAS 5801-58	kgfcm/cm²	20	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	8,8
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete mici necrestate	STAS 5801-58	kgfcm/cm²	20	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.
Duritate cu bilă 10''/60''	STAS 5871-58	kgf/cm²	20	455 330	520 380	600 385	665 435	650 415	530 384	510 370	540 390	570 400	530 400	530 420
Rezistența-limită la încovoiere	STAS 5874-58	kgf/cm²	20		115	75	132	215	230	155	160	200	150	530
Modulul de elasticitate la încovoiere	STAS 5874-58	kgf/cm²	20	3 850	4 220	4 620	4 680	3 940	4 750	5 200	4 980	5 320	5 400	4 900
Temperatura de deformare Vicat	VDE 0308/III 43	°C	—	80	80	86	85	84	86	86	85	86	86	83

Tabela 2

Caracteristici	Metoda de încercare	U/M	Temperatura de încercare, °C	Şarja P.E.A.S.										P.E.T.A.
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Limita superioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	190	202	207	210	211	212	214	215	220	222	239
Limita superioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	60	116	127	120	116	132	133	130	130	131	132	150
Limita superioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	100	62	62	63	66	64	70	64,5	63,6	65	65,5	56
Limita inferioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	188	155	190	200	194	210	190	197	210	196	114
Limita inferioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	60	105	105	116	105	106	118	112	107	117	120	78
Limita inferioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	100	57	55	58	58	55	50	58,1	55	58	56	36,6
Rezistenţa la tracţiune la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	208	285	250	240	265	260	270	290	250	265	113
Rezistenţa la tracţiune la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	60	191	245	200	182	245	171	227	250	177	171	95
Rezistenţa la tracţiune la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	100	125	125	126	128	125	134	127	122	126	122	43,1
Alungirea la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	%	20	300	420	350	375	425	360	370	430	340	490	400
Alungirea la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	%	60	750	1 170	830	780	1 070	870	1 000	1 250	640	645	1 435
Alungirea la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	%	100	1 030	1 130	1 040	1 040	1 350	1 200	1 200	1 350	1 080	1 170	760

Tabela 3

Caracteristici	Metoda de încercare	U/M	Temperatura de încercare, °C	Şarje P.E.A.S.			
				1	2	3	4
Limita superioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	−20	361	330	345	350
Limita inferioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	−20	342	327	325	330
Rezistenţa la tracţiune la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	−20	470	448	464	340
Alungirea la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	%	−20	220	217	340	280

Stabilitatea termică a polimerului

Procesele de prelucrare a poliolefinelor sînt însoţite în majoritatea cazurilor de fenomene de degradare termooxidativă, motiv pentru care se folosesc în mod curent inhibitori de diferite tipuri. Degradarea termooxidativă a poliolefinelor creşte atît cu temperatura cît şi cu durata de solicitare.

Pentru urmărirea efectului creşterii temperaturii s-a cercetat variaţia comportării la tracţiune a unor plăci presate la temperaturi între 150 şi 300°C. După cum se constată din tabela 4, caracteristicile materialului rămîn practic neschimbate. Diferenţele înregistrate se datoresc, probabil, erorilor de încercare decît unor modificări în structura polimerului.

În acelaşi mod s-a determinat efectul solicitării termice de durată asupra polimerului, confecţionîndu-se plăci la temperatura de 170°C, la diferiţi timpi de presare. Aceste încercări au dovedit că P.E.A.S. prezintă rezistenţă superioară la degradarea termooxidativă.

Depolimerizarea termomecanică

Deoarece determinarea greutăţii moleculare a poliolefinelor este relativ dificilă şi datele obţinute pe această cale nu permit o evaluare satisfăcătoare a comportării polimerilor la prelucrare, s-a elaborat şi s-a aplicat din ce în ce mai mult determinarea indicelui de curgere. La polietilena de tip I.C.I. determinarea se face în mod uzual la temperatura de 190±0,5°C, cu o sarcină de 2,116 kgf, iar la P.E.T.A. determinarea se face la aceeaşi temperatură, dar cu o sarcină de 5 kgf, folosindu-se în ambele cazuri acelaşi tip de plastometru de extrudere.

Polimerul P.E.A.S. încercat cu plastometrul sub o sarcină de 5,1 kgf nu curge nici la ridicarea temperaturii pînă la 300°C, fapt care face să se presupună că el prezintă o structură parţial reticulată. Această particularitate se reflectă practic în faptul că polimerul nu poate fi prelucrat ca atare pe maşini şi în condiţii uzuale pentru alte tipuri de polietilenă.

Posibilitatea de depolimerizare a polimerilor prin tratament termomecanic este însă cunoscută. Practic, această depolimerizare se poate realiza cu ajutorul diferitelor tipuri de utilaje. Experienţele efectuate au fost executate pe un valţ de laborator cu fricţiune variabilă, la temperatura de 210±8°C. Materialul

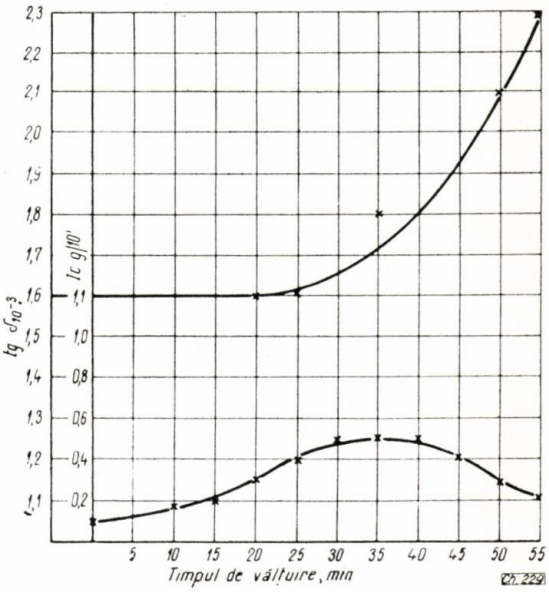


Fig. 3.

a fost vălţuit timpi variabili pînă la degradare totală. Acestor probe li s-a determinat indicele de curgere la temperatura de 240±1°C, cu o sarcină de 5,1 kgf. Temperatura plastometrului a fost stabilită ca optimă, printr-o serie de încercări efectuate.

Rezultatele obţinute (fig. 3) arată că în primele 40 min indicele de curgere — deci depolimerizarea — creşte progresiv, pentru ca apoi să scadă pînă la degradare totală. Aceste rezultate permit să se presupună că o dată cu depolimerizarea apar — prin ruperea lanţurilor de polimer — funcţiuni capabile de reticulare. Depolimerizarea a fost constatată şi prin măsurarea factorului de pierderi (tg δ) care, precum se ştie, creşte o dată cu polaritatea polimerului. Rezultatele prezentate în aceeaşi figură (fig. 3) arată o bună concordanţă între valorile celor două caracteristici măsurate.

Ameliorarea capacităţii de curgere a polimerului

Polietilena cu greutăţi moleculare foarte ridicate prezintă dificultăţi de prelucrare deosebit de mari din cauza capacităţii de curgere, practic nulă. Din această cauză produsele similare din străinătate se

Tabela 4

Caracteristici	Metoda de încercare	U/M	Temperatura de presare a plăcii, °C						
			150	175	200	225	250	275	300
Limita superioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO h = 1 mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	207	191	193	195	200	200	205
Limita inferioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO h = 1 mm; viteza = 100 mm/min	%	200	186	185	188	196	187	197
Rezistenţa la tracţiune la rupere	Epruveta ISO h = 1 mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	246	252	305	248	230	330	240
Alungirea la rupere	Epruveta ISO h = 1 mm; viteza = 100 mm/min	%	290	310	400	260	290	410	320

vînd sub formă de pulbere, spre a fi presate în blocuri, care se uzinează prin aşchiere [2]. Această tehnologie se practică numai în cazurile în care nu se poate utiliza cu aceleaşi rezultate un alt polimer, deoarece productivitatea muncii şi cea a utilajelor sînt foarte reduse. Asemenea soluţie se aplică pe scară largă astăzi numai în cazul pikerelor pentru industria textilă [3].

Una dintre căile de ameliorare a capacităţii de curgere a polimerului este înglobarea de lubrifianţi, a căror compoziţie chimică este foarte variată. Printre cei mai răspîndiţi lubrifianţi sînt: ceara de Carnauba şi săpunurile metalice. Utilizarea lor într-un caz sau altul depinde de eficienţa şi compatibilitatea lor cu polimerii. Astfel, au fost încercate o serie de săpunuri metalice, şi anume: stearaţi de calciu, cadmiu, aluminiu, cupru, plumb, zinc, oleat de cupru şi laurat de bariu-cadmiu în proporţie de 5% faţă de polimeri.

Modul în care aceste produse acţionează asupra polietilenei nu poate fi explicat în prezent, deoarece în această direcţie ar trebui întreprinse studii de structură foarte dificil de realizat. În lucrarea de faţă, prin analogie şi în mod convenţional, vom denumi acest proces lubrifiere.

Unii dintre aceşti lubrifianţi au dovedit de la început incompatibilitate cu P.E.A.S., neputînd forma o masă omogenă cu polimerul. Din analiza datelor prezentate în tabela 5 rezultă că cele mai bune rezultate se obţin prin folosirea stearatului de zinc şi, într-o măsură apropiată, a lauratului de cadmiu-bariu. Faţă de polimerul prelucrat fără lubrifiant, se constată în cazul folosirii acestor auxiliari o ameliorare a comportării la tracţiune şi a capacităţii de curgere.

Aceşti lubrifianţi influenţează rezistenţa la şoc şi temperatura de deformare Vicat în mod negativ, însă nu într-o proporţie importantă. La celelalte caracteristici nu se înregistrează diferenţe semnificative.

Pentru aceste considerente s-a ales drept lubrifiant pentru acest polimer stearatul de zinc, deoarece faţă de lauratul de bariu-cadmiu el prezintă şi avantaje economice.

Caracterizarea unor compounduri cu conţinut de stearat de zinc de 2,5; 5 şi 7,5%, prelucrate în condiţii similare, a arătat (tabela 6) că cele mai bune rezultate se obţin în cazul folosirii a 5% lubrifiant. Folosirea lubrifiantului schimbă esenţial comportarea polimerului la tratamentul termomecanic.

Tabela 5

Caracteristici	Metoda de încercare	U/M	Temperatura de încercare, °C	Epruvete din material vălţuit P.E.A.S. cu 5%					
				Stearat de zinc	Stearat de Pb	Stearat de Ca	Stearat de Cd	Laurat de Ba/Cd	P.E.A.S. fără lubrifiant
Limita superioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO: $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	321	332	309	325	335	268
Limita inferioară de curgere la tracţiune	Epruveta ISO: $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	90	226	—	196	189	201	171
Rezistenţa la tracţiune la rupere	Epruveta ISO: $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	—	332	198	189	—	176
Alungirea la rupere	Epruveta ISO: $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	%	20	330	70	180	200	170	190
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate	STAS 5801–58	kgfcm/cm²	20	14,3	6,2	12,1	9,6	13,7	18,4
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate	STAS 5801–58	kgfcm/cm²	0	10	5,8	9,9	6,9	10,5	14,6
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate	STAS 5801–58	kgfcm/cm²	−20	9,4	5,6	8,2	7,5	10,5	13,2
Duritatea cu bilă 10''/60''	STAS 5871–58	kgf/cm²	20	490/400	500/420	500/420	510/420	510/420	665/430
Rezistenţa la încovoiere statică	STAS 5874–58	kgfcm/cm²	20	240	280	280	250	240	290
Modulul de elasticitate la încovoiere	STAS 5874–58	kgf/cm²	20	3 100	4 200	3 100	2 700	3 000	3 000
Temperatura de deformare Vicat	VDE 0302/III 43	°C	—	69	70	72	72	72	75
Indicele de curgere	STAS 6038–58 la 240°C cu 5,160 kg	g/10	240	0,32	0,12	0,095	0,22	0,17	0,15

Tabela 6

EPRUVETE PRESATE DIN MATERIAL VĂLȚUIT

Caracteristici	Metoda de încercare	U/M	Temperatura de încercare, °C	P.E.A.S. fără lubrifiant	P.E.A.S. lubrifiată cu stearat de zinc		
					2,5%	5%	7,5%
Limita superioară de curgere la tracțiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	268	264	321	260
Limita inferioară de curgere la tracțiune	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	171	153,4	226	154
Alungirea la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	%	20	190	160	330	145
Rezistența la tracțiune la rupere	Epruveta ISO $h = 1$ mm; viteza = 100 mm/min	kgf/cm²	20	176	153,4	–	154
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate	STAS 5801–58	kgfcm/cm²	20	18,4	7,5	14,3	4,1
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate	STAS 5801–58	kgfcm/cm²	0	14,6	4,5	10	2,9
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate	STAS 5801–58	kgfcm/cm²	–20	13,2	3,6	9,4	2
Duritate cu bilă 10''/60''	STAS 5871–58	kgf/cm²	20	610 / 450	590 / 455	490 / 400	570 / 425
Rezistența la încovoiere statică	STAS 5874–58	kgf/cm²	20	290	318	240	345
Temperatura de deformare Vicat	VDE 0302 III 43	°C	–	75	75	75	69
Indicele de curgere	STAS 6038–58 240°C cu 5,160 kg	g/10'	–	0,15	0,19	0,32	0,33

Din rezultatele prezentate în figura 4 se constată:

a) Indicele de curgere se îmbunătățește foarte mult prin creșterea conținutului de lubrifiant.

b) Timpul necesar pentru degradarea polimerului prin tratament termomecanic scade o dată cu creșterea conținutului de lubrifiant.

Aceste rezultate au drept consecință practică o bună posibilitate de reglare a capacității de curgere pe calea tratamentului termomecanic. Se poate aprecia că folosirea lubrifiantului reprezintă un progres foarte important în lărgirea domeniului de prelucrabilitate a polimerului.

În lucrările viitoare vor fi cercetați și alți produși care ar putea ameliora atît capacitatea de curgere cît și natura acestui proces.

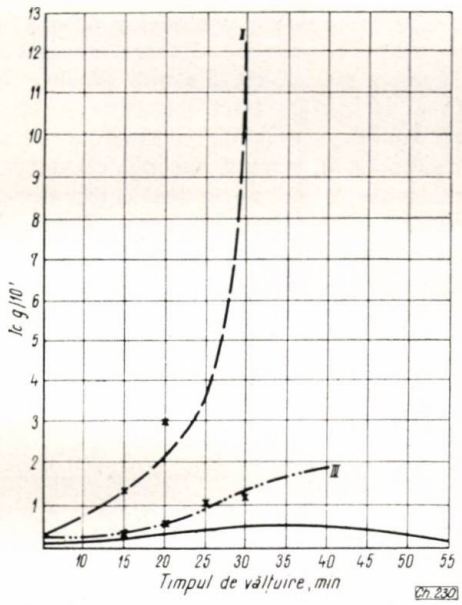


Fig. 4. Variația indicelui de curgere în funcție de timpul de vălțuire. Condiții de lucru: temperatura 240°C cu 5,160 kg:
I – P.E.A.S. fără lubrifiant; *II* – P.E.A.S., cu 5% lubrifiant; *III* – P.E.A.S. cu 2,5% lubrifiant.

Prelucrarea polimerului

Pe baza experiențelor efectuate pe polimerul P.E.A.S., au fost stabilite unele posibilități de prelucrare. Astfel, din polimerul praf s-au presat blocuri prin procedeul cunoscut în literatură [2]. Blocurile obținute au fost compacte, cu structură foarte omogenă. De asemenea, din polimerul vălțuit s-au presat plăci de grosimi și suprafețe diferite. Plăcile realizate, de 1, 2 și 4 mm grosime, se prezintă cu un aspect și o structură foarte uniforme.

Polimerul lubrifiat și vălțuit, după ce a fost mărunțit, a fost granulat într-un extruder cu diametrul de 42 mm. Temperaturile folosite au fost cuprinse între 190 și 220 °C, obținîndu-se produse satisfăcătoare.

Folosind un procedeu elaborat anterior [4], din granulele realizate s-au extrus bare masive, la temperaturile de mai sus, cilindrul de preluare avînd o temperatură de 120 °C.

Tot prin extrudere s-au obținut monofilamente cu diametrul de 0,20 mm cu rezistențe mecanice excelente.

Polimerul a fost experimentat cu bune rezultate și pentru sinterizarea în pat fluidizat. Detalii în legătură cu regimul de prelucrare al P.E.A.S. vor fi comunicate într-o lucrare viitoare.

Principalele concluzii care au reieșit din cercetările făcute pînă în prezent sînt:

1. Polimerul sinterizat cu amil-sodiu drept catalizator prezintă caracteristici fizico-mecanice particulare, dintre care unele superioare celorlalte tipuri de polietilenă.

2. Ameliorarea capacității de curgere prin procedeul descris permite prelucrarea polimerului pe mașini uzuale și fără să reclame condiții diferite de realizat.

Bibliografie

1. Neniţescu, C. D. şi colaboratorii, În: Angew. Chem. **68**, nr. 7, iulie 1956, p. 438.
2. *** Prospect Höchst: Hostalen GUR Frankfurt Höchst 1961.
3. *** Man Made Text. nr. 426, decembrie 1959, p. 48—49.
4. Goldenberg, N. şi Boiangiu T. În: Rev. Chim. **12**, nr. 7, iulie 1961, p. 403—406.

Lucrarea a fost primită în redacție la 5.03.1962.

A. Pop, M. Barbul și C. Beșchea

Determinarea prin cromatografie de repartiție gaz-lichid a volatilităților relative în prezență de solvenți, pentru produșii de dehidrogenare a izopentanului

Dezvoltarea rapidă a metodelor de analiză prin cromatografie de gaze s-a datorat atît selectivității mari a acestor metode cît și rapidității lor. Numărul acestora a depășit cu mult lucrările de alt specific decît cel analitic, astfel încît cromatografia de gaze este considerată, în general, un mijloc analitic.

Într-o măsură mai mică, însă, cromatografia de gaze se aplică și la alte lucrări, în special la determinări de diferite constante fizice ale substanțelor și chiar la studiul reacțiilor chimice.

Teoria cromatografică face corelații între energiile de adsorbție sau de dizolvare și datele de reținere; de aceea unii cercetători s-au ocupat cu determinarea acestor energii prin metoda cromatografiei de gaze [1—5].

Alți cercetători au studiat prin această metodă izotermele de adsorbție, proprietățile superficiale ale adsorbanților, diferite caracteristici ale catalizatorilor solizi [4, 6—9] și chiar mecanismul catalizei eterogene [10].

Cromatografia de gaze este un mijloc pentru determinarea coeficienților de repartiție [11, 12] și se mai utilizează și în studiul cineticii chimice [13—17].

Cromatografia de repartiție gaz-lichid este considerată analogă distilării extractive, și, ca atare, o mare parte a teoriei cromatografiei de repartiție gaz-lichid s-a dezvoltat pe baza acestei analogii.

Conform acestei teorii, echilibrul într-o coloană cromatografică este caracterizat prin coeficienții de repartiție ai componenților între cele două faze (lichidul staționar și gazul purtător), deducîndu-se următoarea relație [1, 18, 19]:

$$V_R = V_G + KV_S, \qquad (1)$$

în care:

V_R este volumul de reținere în coloana cromatografică a unui compus, inclusiv volumul liber al coloanei și spațiile moarte ale instalației, calculat la temperatura și presiunea medie din coloană;

V_G — volumul liber al coloanei cromatografice și volumul spațiilor moarte, măsurate cu cu un gaz insolubil în lichidul de repartiție (aer), în aceleași condiții ca și V_R;

V_S — volumul total al solventului (fazei staționare), măsurat în condițiile coloanei;

K — coeficientul de repartiție al compusului, definit prin relația:

$$K = \frac{\text{concentrația compusului în faza lichidă}}{\text{concentrația compusului în faza vapori}}.$$

În domeniile concentrațiilor mici, în care legea lui Henry este aplicabilă, K este independent de concentrație. Această condiție este îndeplinită în marea majoritate a proceselor de separare cromatografică, și deci K este constant pentru o temperatură dată.

Coeficientul de repartiție este corelat cu coeficientul de activitate la diluție infinită prin relația:

$$K = \frac{N_S RT}{\gamma^0 P^0}, \qquad (2)$$

în care:

N_S este numărul de moli de solvent în unitatea de volum;
T — temperatura absolută a coloanei;
γ^0 — coeficientul de activitate la diluție infinită;
P^0 — presiunea de vapori a componentului la temperatura T.

Unii cercetători au folosit cromatografia de repartiție gaz-lichid pentru determinarea coeficienților de activitate ai unor substanțe, în echilibre binare cu diferiți solvenți [1, 12, 20, 21].

Din relația (1) se deduce, pentru un component oarecare:

$$V_R - V_G = KV_S = V_R^0, \qquad (3)$$

în care V_R^0 reprezintă volumul de reținere real al compusului pentru o coloană și condiții date.

Din relațiile (2) și (3) se deduce că pentru doi componenți diferiți 1 și 2, în echilibru cu același solvent, în aceleași condiții, rezultă:

$$\frac{\gamma_1^0 P_1^0}{\gamma_2^0 P_2^0} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{V_{R_2}^0}{V_{R_1}^0} = \alpha_{1,2}, \qquad (4)$$

în care: $\alpha_{1,2}$ este volatilitatea relativă sau factorul de separare. În condiții de lucru determinate, temperatura și debitul fiind constante, $V_{R_2}^0$ este direct proporțional cu timpul de reținere; deci se poate scrie:

$$\frac{V_{R_2}^0}{V_{R_1}^0} = \frac{t_2}{t_1} = \alpha_{1,2}, \qquad (5)$$

în care t_1 și t_2 sînt timpii de reținere în coloana cromatografică a componenților 1, respectiv 2, măsurați de la vîrful cromatografic al gazului insolubil în faza staționară.

Bazîndu-se pe aceste considerente, diferiți autori [22—24] arată utilitatea metodelor cromatografice pentru determinarea rapidă a volatilităților relative ale perechilor de substanțe în prezența diferiților solvenți. Determinarea acestor volatilități relative este necesară pentru alegerea solvenților în cazul separărilor prin distilare extractivă și în vederea proiectării instalațiilor respective.

Autorii prezentei lucrări au folosit metoda cromatografică pentru studiul amestecului de hidrocarburi C_5 (alcani, alchene, diene) în sisteme cu solvenții: furfurol, dimetilformamidă și acetonitril. Scopul urmărit a fost stabilirea eficacității acestor solvenți în separarea prin distilare extractivă a produșilor de dehidrogenare a izopentanului.

În cazul folosirii unei coloane cromatografice de o lungime convenabilă și umplută cu un suport inactiv impregnat cu solventul de studiat, ca fază staționară, se pot separa bine toți componenții amestecului dat. Înregistrînd cromatogramele amestecului complex, obținute pe această coloană, se pot stabili simultan datele de reținere pentru mai mulți componenți și se pot astfel calcula, cu ajutorul unei singure cromatograme, datele de echilibru (volatilitățile relative) ale tuturor componenților amestecului în prezența solventului respectiv.

Această metodă prezintă o serie de avantaje:

— Durata determinărilor pentru obținerea datelor de echilibru necesare proiectării de instalații de separare este scurtă.

— Se folosește direct amestecul care trebuie separat, nefiind necesari componenți puri.

— Volatilitățile relative obținute în acest fel sînt practic egale cu valorile-limită din condițiile de diluție infinită, deoarece mărimea probei este atît de mică (0,1 microlitri), încît se poate considera că este luată în întregime pe înălțimea echivalentă unui taler teoretic al coloanei, realizîndu-se concentrații ale diferiților componenți cuprinse între 0,04 și 0,1% greutate.

Partea experimentală

Aparatura. Cromatograful întrebuințat este de tip « PYE Argon », cu detector de ionizare. Coloana întrebuințată a fost un tub de alamă cu lungimea de 5,3 m și diametrul interior de 4 mm. Umplutura coloanei a fost « Celit 545 », de granulație 0,1—0,3 mm, impregnat cu solventul de cercetat în proporție de circa 30%. « Celitul 545 » s-a dovedit a fi un suport suficient de inactiv față de hidrocarburile C_5. Nu s-au constatat fenomene de adsorbție cînd s-au trecut hidrocarburile respective peste o coloană umplută cu « Celit 545 » neimpregnat.

Pentru preîntîmpinarea pierderii solventului în timpul lucrului și împiedicarea intrării vaporilor de solvent în detector (lucru care ar produce perturbări în înregistrarea cromatogramei) s-au luat măsuri speciale.

În figura 1 se arată schema de montaj a întregii instalații. În termostatul *1* se instalează, în serie,

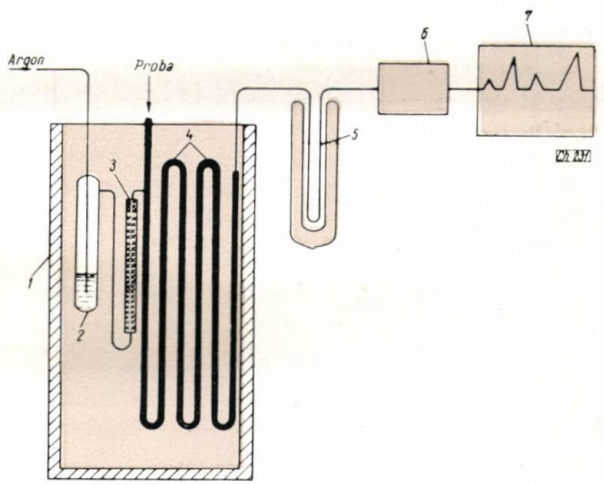


Fig. 1. Schema aparaturii întrebuințate:
1 — termostat; *2* — vas barbotor; *3* — precoloană; *4* — coloană cromatografică; *5* — trapă de condensare; *6* — detector; *7* — înregistrator.

vasul barbotor *2*, o precoloană *3*, lungă de circa 30 cm, cu diametrul interior de 10 mm, încărcată cu aceeași umplutură ca și coloana cromatografică *4*. Gazul purtător, argon, trecînd prin vasul barbotor *2* și precoloana *3*, ajunge în coloana cromatografică saturat cu vapori de solvent, dar lipsit de picături din acesta. Prin aceste mijloace se împiedică pierderile apreciabile de solvent din coloană (datorită volatilității lui) în timpul determinărilor. Între coloana cromatografică și detector se montează o trapă 5 (un tub în formă de U cu diametrul interior de 3 mm), răcită la 0°C, pentru împiedicarea intrării cantităților mari de vapori de solvent în detector.

Cu această instalație, variația cantității de solvent din coloana cromatografică în timpul unei determinări a fost cuprinsă între 0,4 și 1,0% greutate, ceea ce nu a produs erori la determinarea volatilităților relative care să depășească erorile experimentale admisibile. Prin condensarea unei părți din componenții amestecului, trapa 5 micșorează înălțimile vîrfurilor cromatografice, dar nu modifică valorile volumelor, respectiv timpilor de reținere.

Mersul unei determinări. Se impregnează « Celitul 545 », bine sortat (0,1—0,3 mm), cu solvent și se află, prin cîntărire, raportul precis al solventului față de suport. Acesta a fost în toate cazurile de minimum 30% în greutate. După umplerea coloanei cromatografice și cîntărirea ei, pentru aflarea cantității exacte de solvent introdus, se face montajul din figura 1, se introduce în coloană proba de hidrocarburi C_5 și se înregistrează cromatograma. La sfîrșitul determinării, coloana se cîntărește din nou, pentru a se afla eventualele pierderi de solvent.

Eficacitățile coloanelor cromatografice, calculate după relația *:

$$n = 16\left(\frac{X}{Y}\right)^2, \qquad (6)$$

au fost, în cazul pentanului normal, la temperatura de 0°C:

700 TT pentru coloana de furfurol;
980 TT pentru coloana de dimetilformamidă;
860 TT pentru coloana de acetonitril.

Aceste coloane au asigurat separarea bună a componenților individuali. Excepție fac următoarele perechi de componenți: *n*-pentan și 3-metil-1-butenă pentru coloana cu furfurol și 2-metil-1-butenă cu trans-2-pentenă pentru coloanele cu dimetilformamidă și acetonitril, componenți ale căror vîrfuri cromatografice se suprapun.

Rezultate experimentale

În tabelele 1, 2 și 3 sînt date volumele de reținere ale diferiților componenți și volatilitățile relative ale pentanului normal față de ceilalți componenți, în prezența solvenților respectivi.

* În care n este numărul de talere teoretice, X — distanța de la introducerea probei pînă la maximul vîrfului cromatografic și Y — lățimea vîrfului cromatografic la baza sa.

Tabela 1

VOLUMELE DE REȚINERE ȘI VOLATILITĂȚILE RELATIVE ÎN PREZENȚA FURFUROLULUI

Nr. crt.	Component \ Temperatura, °C		1,3	10,5	20,0	29,4	40,1	49,6	59,2
1	*n*-pentan	V_R^0	372	287	222	173	142	115	101
2	izopentan		254	202	163	125	110	86	79
3	3-metil-1-butenă		372	287	222	173	142	115	101
4	1-pentenă		586	449	344	261	207	177	144
5	2-metil-1-butenă		715	540	406	309	247	196	165
6	trans-2-pentenă		798	591	441	334	264	208	172
7	cis-2-pentenă		855	635	472	362	282	222	188
8	2-metil-2-butenă		1 039	769	572	430	334	262	208
9	2-metil-1,3-butadienă		1 548	1 131	833	630	477	377	310
10	trans-1,3-pentadienă		2 265	1 638	1 220	866	650	501	406
11	cis-1,3-pentadienă		2 605	1 867	1 350	976	720	556	450
1	*n*-pentan	$\alpha_{1,n}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2	izopentan		0,68	0,70	0,73	0,72	0,77	0,75	0,78
3	3-metil-1-butenă		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
4	1-pentenă		1,57	1,56	1,55	1,51	1,46	1,54	1,44
5	2-metil-1-butenă		1,92	1,88	1,83	1,78	1,74	1,71	1,65
6	trans-2-pentenă		2,14	2,06	1,99	1,93	1,86	1,82	1,70
7	cis-2-pentenă		2,30	2,22	2,12	2,09	1,98	1,93	1,86
8	2-metil-2-butenă		2,79	2,68	2,58	2,49	2,35	2,28	2,08
9	2-metil-1,3-butadienă		4,16	3,94	3,75	3,64	3,35	3,29	3,07
10	trans-1,3-pentadienă		6,09	5,71	5,50	5,03	4,57	4,37	4,02
11	cis-1,3-pentadienă		7,01	6,49	6,00	5,66	5,06	4,85	4,45

În figurile 2, 3 și 4 se reprezintă diagramele de eluție ale amestecurilor studiate pe coloanele cu furfurol, dimetilformamidă și acetonitril. În cazurile furfurolului și dimetilformamidei, determinările s-au executat la temperaturi cuprinse între 0 și 60°C, iar în cazul acetonitrilului determinările au fost efectuate în intervalul —12 la +15°C, limita superioară fiind determinată de volatilitatea pronunțată a solventului.

Încercările ulterioare în sistemul cu acetonitril, folosind un detector de conductibilitate termică, au confirmat rezultatele din tabela 3 și au arătat că se

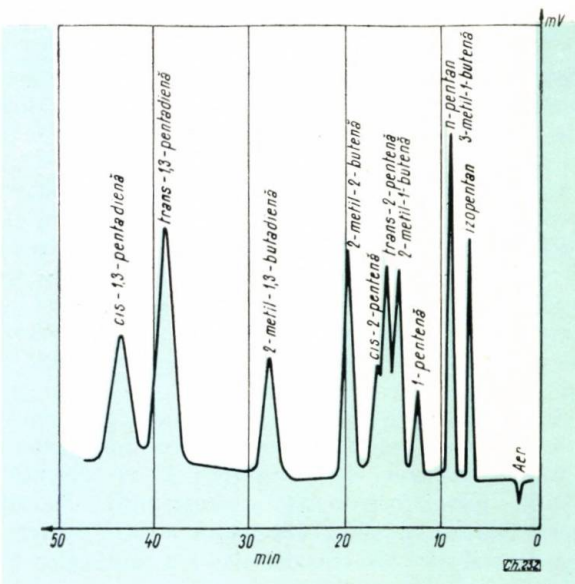


Fig. 2. Cromatograma amestecului de hidrocarburi C_5, pe coloana cu furfurol, la temperatura de 20 °C.

Tabela 2

VOLUMELE DE REȚINERE ȘI VOLATILITĂȚILE RELATIVE ÎN PREZENȚA DIMETILFORMAMIDEI

Nr. crt.	Component \ Temperatura, °C		1,2	9,7	20,0	30,7	40,0	49,8	59,2
1	*n*-pentan		426	324	256	211	169	141	122
2	izopentan		320	249	194	164,5	134	113	98,6
3	3-metil-1-butenă		497	388	298	242	195,5	162	139
4	1-pentenă		766	576	439	345	274	224	189
5	2-metil-1-butenă		925	693	521	404	322	260	215
6	trans-2-pentenă	V_R^0	968	710	530	409	322	260	215
7	cis-2-pentenă		1 067	791	589	452	356	286	266
8	2-metil-2-butenă		1 252	925	683	516	405	322	278
9	2-metil-1,3-butadienă		2 435	1 779	1 270	930	709	547	450
10	trans-1,3-pentadienă		3 460	2 490	1 731	1 228	930	713	574
11	cis-1,3-pentadienă		3 980	2 780	1 948	1 365	1 030	783	626
1	*n*-pentan		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2	izo-pentan		0,75	0,77	0,76	0,78	0,79	0,80	0,81
3	3-metil-1-butenă		1,16	1,20	1,16	1,15	1,15	1,15	1,14
4	1-pentenă		1,80	1,77	1,71	1,64	1,62	1,59	1,55
5	2-metil-1-butenă		2,17	2,14	2,06	1,92	1,90	1,85	1,76
6	trans-2-pentenă	$\alpha_{1,n}$	2,27	2,19	2,07	1,94	1,90	1,85	1,76
7	cis-2-pentenă		2,50	2,44	2,30	2,14	2,10	2,03	1,93
8	2-metil-2-butenă		2,94	2,85	2,66	2,44	2,39	2,28	2,18
9	2-metil-1,3-butadienă		5,70	5,48	4,96	4,40	4,19	3,88	3,68
10	trans-1,3-pentadienă		8,12	7,69	6,76	5,82	5,50	5,05	4,70
11	cis-1,3-pentadienă		9,33	8,58	7,61	6,47	6,10	5,55	5,13

Tabela 3

VOLUMELE DE REȚINERE ȘI VOLATILITĂȚILE RELATIVE ÎN PREZENȚA ACETONITRILULUI

Nr. crt.	Component \ Temperatura, °C		−12,4	−1,0	+4,8	+10,7	+15,8
1	*n*-pentan		810	554	441	355	315
2	izopentan		610	426	342	276	250
3	3-metil-butenă		1 131	695	557	434	378
4	1-pentenă		1 536	1 012	795	623	551
5	2-metil-1-butenă		1 921	1 230	954	727	645
6	trans-2-pentenă	V_R^0	1 921	1 230	954	727	645
7	cis-2-pentenă		2 205	1 394	1 085	830	719
8	2-metil-2-butenă		2 508	1 585	1 220	931	810
9	2-metil-1,3-butadienă		4 320	2 710	2 050	1 553	1 341
10	trans-1,3-pentadienă		5 910	3 520	2 740	2 110	1 810
11	cis-1,3-pentadienă		6 690	4 010	3 120	2 430	2 030
1	*n*-pentan		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2	izopentan		0,75	0,77	0,77	0,78	0,79
3	3-metil-1-butenă		1,40	1,25	1,26	1,22	1,20
4	1-pentenă		1,89	1,83	1,80	1,75	1,75
5	2-metil-1-butenă		2,37	2,22	2,16	2,05	2,04
6	trans-2-pentenă	$\alpha_{1,n}$	2,37	2,22	2,16	2,05	2,04
7	cis-2-pentenă		2,72	2,51	2,46	2,34	2,28
8	2-metil-2-butenă		3,10	2,86	2,76	2,62	2,57
9	2-metil-1,3-butadienă		5,34	4,89	4,65	4,38	4,26
10	trans-1,3-pentadienă		7,30	6,35	6,22	5,95	5,75
11	cis-1,3-pentadienă		8,26	7,24	7,08	6,84	6,45

poate lucra și la temperaturi mai ridicate, volatilitatea mărită a solventului deranjînd mai puțin posibilitatea de detecție.

Intervalul de temperaturi în care s-au făcut determinările fiind destul de restrîns, s-a considerat că, în acest domeniu, atît entalpiile de dizolvare ale compușilor (solvaților) cît și entalpiile de vaporizare respective sînt practic constante. Ca urmare, variația volatilităților relative cu temperatura ar trebui să satisfacă o relație de tipul:

$$\lg \alpha = \frac{A}{T} + B. \qquad (7)$$

Pentru a verifica aceasta, s-a reprezentat $\lg \alpha$ pentru diferiți componenți, față de $1/T$. Diagramele respective sînt date în figurile 5, 6 și 7. Din acestea rezultă că, în limita erorilor experimentale, relația (7) este satisfăcută.

În literatură se dau coeficienții de activitate la diluție infinită, în prezența acelorași solvenți, pentru pentanul normal și 1-pentenă [25], determinați prin studiul echilibrelor vapori-lichid. Calculînd cu aceste date volatilitățile relative ale pentanului normal față de 1-pentenă la temperaturile de 0, 25, 35 și 45°C și comparîndu-le cu valorile respective interpolate și extrapolate după diagramele din figurile 5, 6 și 7, se constată o bună concordanță (tabela 4). Aceeași concordanță a fost obținută și cu valorile determinate tot prin echilibrul vapori-lichid de către un colectiv de cercetători din institutul Petrochim [26].

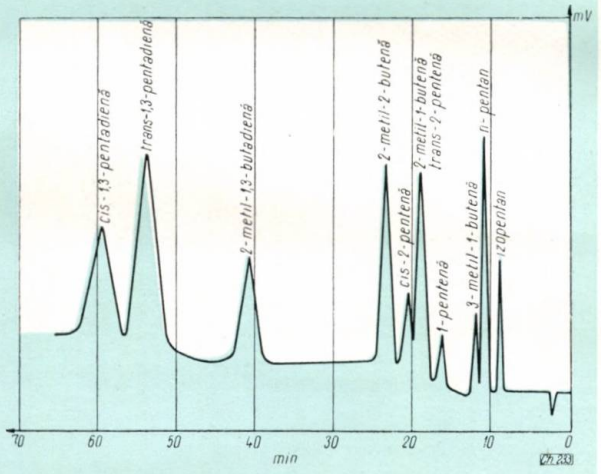


Fig. 3. Cromatograma amestecului de hidrocarburi C_5, pe coloana cu dimetilformamidă, la temperatura de 20 °C.

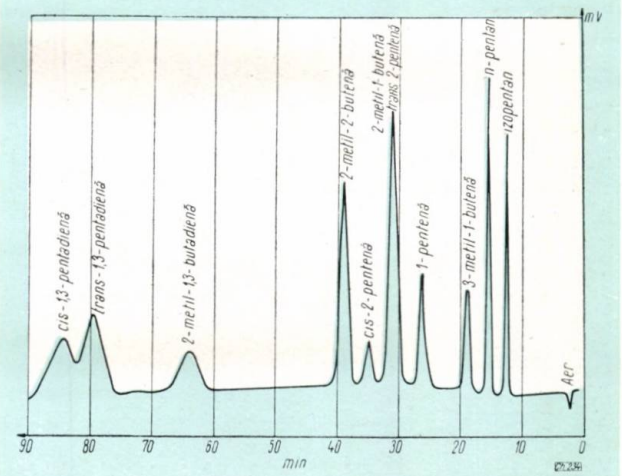


Fig. 4. Cromatograma amestecului de hidrocarburi C_5, pe coloana cu acetonitril, la temperatura de 4,8 °C.

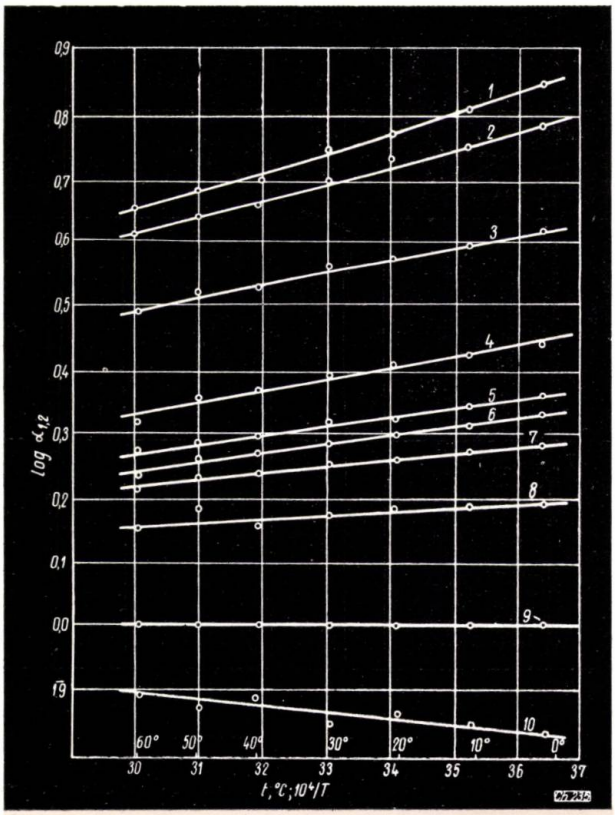


Fig. 5.

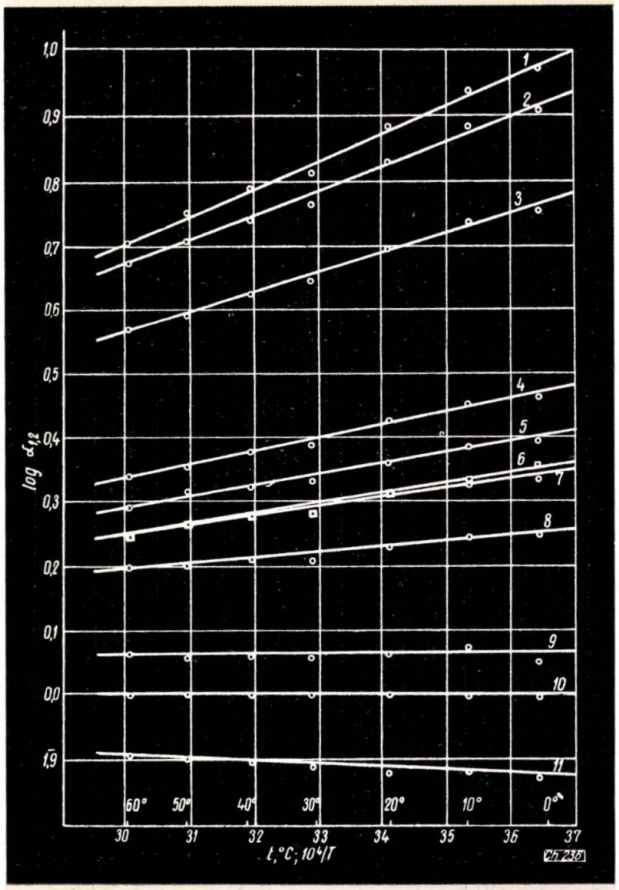


Fig. 6.

Calculînd, din datele prezentate în tabelele 1, 2 și 3, volatilitățile relative ale izoprenului față de componenții mai greu separabili de acesta (2-metil-1-butenă, pentenele normale și 2-metil-2-butenă), se constată că, dintre solvenții studiați, cel mai indicat pentru separarea prin distilare extractivă a izoprenului din produsul de dehidrogenare a izopentanului este dimetilformamida.

În concluzie reiese că metoda cromatografică poate fi folosită cu mult succes pentru obținerea volatilităților relative ale substanțelor în amestecuri poli-

Tabela 4

Solvent	Temperatura, °C	α calculat după datele din literatură	α calculat după datele cromatografice
Furfurol	0	1,53	1,58
	25	1,51	1,52
	35	1,49	1,49
	45	1,44	1,47
Dimetilformamidă	0	1,68	1,80
	25	1,58	1,69
	35	1,58	1,66
	45	1,50	1,62
Acetonitril	0	1,77	1,83
	25	1,74	1,67
	35	1,64	1,61
	45	1,61	1,56

Fig. 5. Diagrama lg α funcție de $1/T$. Solvent — furfurol.

Fig. 6. Diagrama lg α funcție de $1/T$. Solvent — dimetilformamida.

Fig. 7. Diagrama lg α funcție de $1/T$. Solvent— acetonitril.

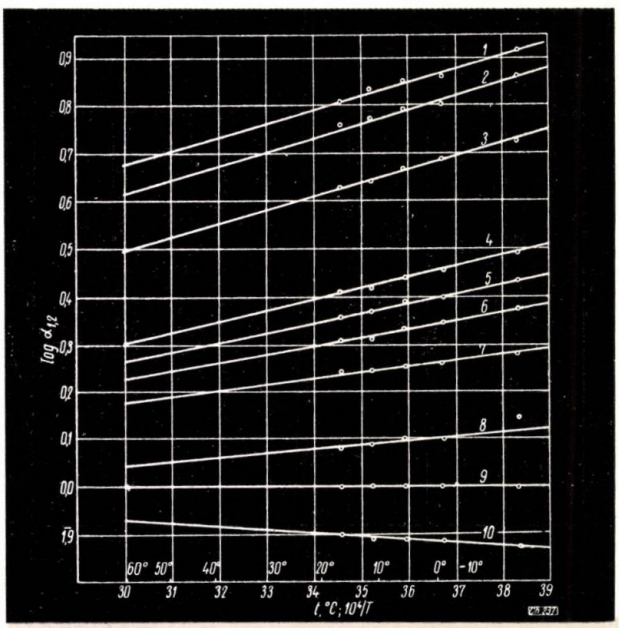


Fig. 7.

componente în prezența diferiților solvenți. Metoda s-a dovedit, așa cum s-a presupus, precisă, economică și foarte rapidă și poate fi folosită ori de cîte ori se urmărește alegerea solvenților de distilare extractivă.

Institutul Petrochim-Ploiești

Bibliografie

1. Keulemans, A. Hromatografia gazov., Izd. Inostran. Lit., Moskva, 1959, p. 241.
2. Greene, S. A. și Pust, H. În: Journ. Phys. Chem., 1958, **62**, p. 55.
3. Cremer, E. și Prior, F. În: Z. Elektrochem., 1951, **55**, p. 66; cf. C. A. 45, 1951, 9334*h*.
4. Cremer, E. și Roseiius, L. În: Angew. Chem., **70**, nr. 2, febr. 1958, p. 42.
5. James, D. H. și Phillips, C.S.G. În: J. Chem. Soc., London, 1954, p. 1 066; cf. C.A., **48**, 1954, 7958*g*.
6. Russel, A. S. și Cochrane, C. N. În: I.E.C., **42**, 1950, p. 1 336.
7. Nelsen, F. M. și Eggertsen, F. T. În: Anal. Chem., **30**, nr. 8, aug. 1958, p. 1 387.
8. Cremer, E. În: Angew. Chem., **71**, 1959, p. 512.
9. Săndulescu, D., Stănescu, L. și Ionescu, Al. G. În: Rev. Chim., **11**, nr. 3, martie 1960. p. 151.
10. Tamarn, K. În: Nature, **183**, 1959, p. 319.
11. Anderson, J. R. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 5 692.
12. Porter, P. E., Deal, C. H. și Stross, F. H. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2 999.
13. Callear, A. B., Cvetanovic, J. R. În: Canad. J. Chem., **33**, 1955, p. 1 256; cf. C.A. 1955, 14421*i*.
14. Knox, J. H. În: Chem. and. Ind., 1955, p. 1 631.
15. Kokes, R. J., Tobin, H. jr. și Emmett, P. H. În: J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, p. 5 860.
16. Drew, C. M. și McNesby, J. R. În: Desty, D. H.: « Vapour Phase Chromatography », Butterworths Sci. Publ. London, 1957.
17. Hatch, L. F. În: Coates, V. J., Noebels, H. J., și Faggerson, I. S.: « Gas-Chromatography », Acad. Press Inc. New York, 1958.
18. James, A. T. și Martin, A. J. P. În: Biochem. Journ. **50**, 1952 p. 679; cf. C.A. **46**, 1952, 4883*i*.
19. Săndulescu, D. În: Rev. Chim. București, **12**, nr. 3, martie 1961, p. 165.
20. Pierotti, G. J., Deal, C. H. și Derr, E. L. În: I.E.C., **51**, 1959, p. 95.
21. Kwantes, A., Rijnders, G. W. A. În: Desty, D. H.: « Gas Chromatography », Butterworths Sci. Publ. London, 1958.
22. Röck, H. În: Chem. Ing. Tech., **28**, nr. 7, iulie 1956, p. 489.
23. Warren, W. G., Warren, R. R. și Yarborough, V. A. În: I.E.C.,**51**, nr. 12, dec. 1959, p. 1 475.
24. Porter, R. S. și Johnson, J. F. În: I.E.C. **52** nr. 8, aug. 1960, p. 691.
25. Gerster, J. A., Gorton, J. A. și Eklund, R. B. În: Journ Chem. Eng. Data, **5**. nr. 4, apr. 1960, p. 423.
26. Ilisei, M., Ciocoiu, P., Russu, R. și Georgescu, M. În: Rev. Chim., **13**, nr. 4, aprilie 1962, p. 198.

Stadiul actual al chimiei semiconductorilor organici

« Obținerea compușilor macromoleculari cu proprietăți semiconductoare este una dintre realizările științifice cele mai importante ale tehnicii actuale », după cum s-a exprimat profesorul M. Magas, de la Sorbona, cu ocazia simpozionului internațional asupra compușilor macromoleculari, care a avut loc la Moscova, în anul 1960.

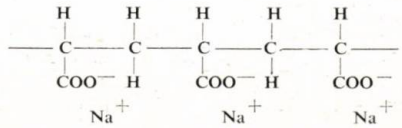
Compușii organici au o rezistivitate foarte ridicată care se cifrează la $\rho = 10^{10} - 10^{14}$ ohm.cm. Drept comparație arătăm că grafitul, un conductor organic, are $\rho = 10^{-4}$ ohm. cm, iar siliciul extrapur — aproximativ 10^3 ohm.cm.

Compușii macromoleculari cu proprietăți semiconductoare conțin în molecula lor legături duble conjugate multiple și în numeroase cazuri atomi cu electroni neparticipanți, ca, de exemplu, atomi de azot.

O legătură dublă — CH=CH — este caracterizată prin prezența electronilor π, care au, spre deosebire de alți electroni, o mobilitate mai mare. Aceștia se deplasează de-a lungul catenei de carbon și, astfel, în mod practic, ei aparțin tuturor atomilor de carbon din catena care constituie sistemul conjugat. Această delocalizare a electronilor conferă macromoleculei anumite proprietăți metalice și în special o conductibilitate electrică. Se pare însă că electronii nu pot părăsi molecula căreia îi aparțin, conferind astfel compușilor respectivi proprietăți semiconductoare.

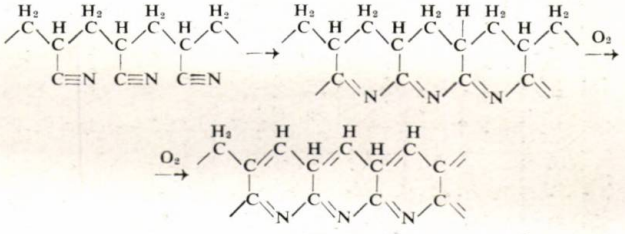
Conductibilitatea electrică a moleculei organice depinde, într-o mare măsură, de forma ei geometrică. Cu cît numărul întreruperilor și al ramificațiilor este mai mic și cu cît catena cu electroni delocalizați este mai lungă, cu atît conductibilitatea electrică este mai bună. Pentru a deveni liberi, electronii trebuie să treacă de la un nivel mai inferior, la un nivel mai superior de energie. Dacă există o diferență mare de nivel energetic, electronul nu poate trece bariera din cauza mărimii energiei de activare. Cu cît diferența de nivel de energie între electroni este mai mică, cu atît energia de activare este mai mică și, în consecință, cu atît conductibilitatea va fi mai mare. Pe baza calculelor teoretice s-a ajuns la concluzia că o catenă liniară destul de lungă, cu legături duble conjugate, poate avea o conductibilitate metalică.

Compușii macromoleculari cu proprietăți semiconductoare pot fi obținuți, de asemenea, și prin introducerea grupelor funcționale disociabile în catena polimerului, ca de exemplu grupe carboxilice, sulfoxilice etc. Polimerii de acest tip formează săruri alcaline, care se disociază prin pierdere de protoni, și catena rămîne cu o încărcare negativă. Acești compuși (1) pot fi considerați ca soluții solide de săruri, care pot fi obținute sub formă de fibre, pelicule etc. avînd proprietăți semiconductoare, sau devin chiar conductori de electricitate pentru curenți de joasă frecvență:



(1)

Primii compuși macromoleculari cu proprietăți semiconductoare au fost obținuți de Topciev, Karghin și colaboratorii în anul 1959. Compușii au fost sintetizați din poliacrilonitril prin diferite metode, fie prin încălzire în vid și eliminarea continuă prin pompare a gazelor rezultate, fie într-o autoclavă în prealabil evacuată, fie prin încălzire în aer la 400—500°C, fie într-o atmosferă de amoniac sub presiune. Formarea acestor compuși (2) poate fi reprezentată conform schemei:



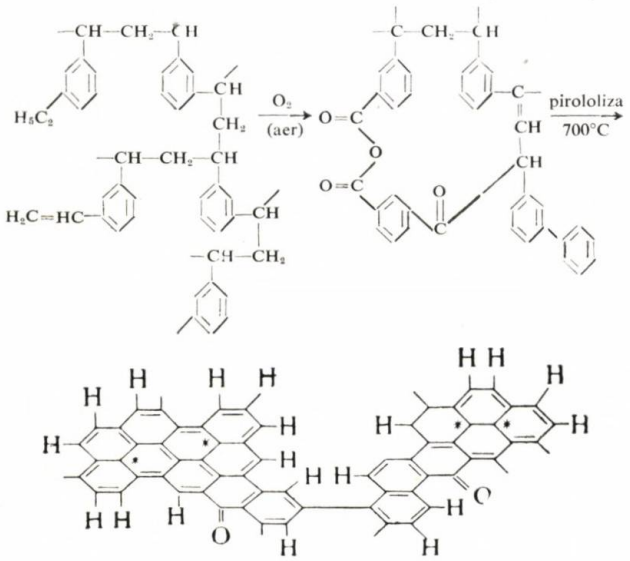
(2)

În acest caz atît prezența legăturilor duble conjugate, cît și alternarea atomilor de azot cu perechi de electroni neparticipanți la legături chimice, determină ca acești compuși să devină semiconductori de electricitate.

Compuşi similari au fost obţinuţi, de asemenea, din poliacrilonitril prin iradiere cu raze γ, sau prin combinarea tratamentului termic cu iradierea. Rezultatele cele mai bune au fost obţinute după această din urmă metodă.

Prin prelucrarea produselor rezultate la tratamentul termic cu săruri organice de crom, de fier sau de cupru s-au obţinut compuşi macromoleculari cu conţinut de 2—3% metal, avînd o conductibilitate mărită. Aceşti compuşi au o energie de activare de 0,32—0,65 eV şi conductanţa lor variază între $\sigma = 10^{-10} - 10^{-13}$ ohm.$^{-1}$ cm^{-1}, la temperatura de 20°C, ceea ce corespunde întocmai semiconductoarelor metalice.

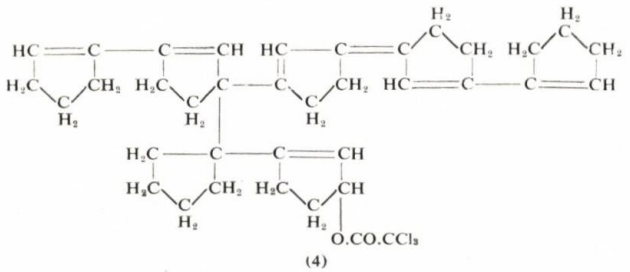
Semiconductorii macromoleculari organici cei mai simpli sînt compuşii polivinilici. Aceştia pot fi obţinuţi, de exemplu, prin polimerizarea alchil- şi aril-acetilenelor în prezenţa catalizatorilor anionici sau micşti ($AlR_3 + TiCl_3$), care dau macromuolecule stereoregulate. Se formează, de exemplu, polifenil-acetilene, politolan etc. O altă metodă de obţinere a polivinilenelor se bazează pe scindarea intramoleculară a fragmentelor mici dintr-o macromoleculă saturată, ca, de exemplu, prin încălzirea, fotoliza sau iradierea alcoolului de polivinil, a esterilor polivinilici sau a halogenurilor de polivinil. Lucrînd în condiţii adecvate, catena principală de carbon rămîne intactă, transformîndu-se însă într-o catenă nesaturată, de aceeaşi lungime. Prin tratamentul termic al polivinil-benzenului parţial oxidat, s-au obţinut produse cu proprietăţi semiconductoare, conform schemei probabile (3):



(3)

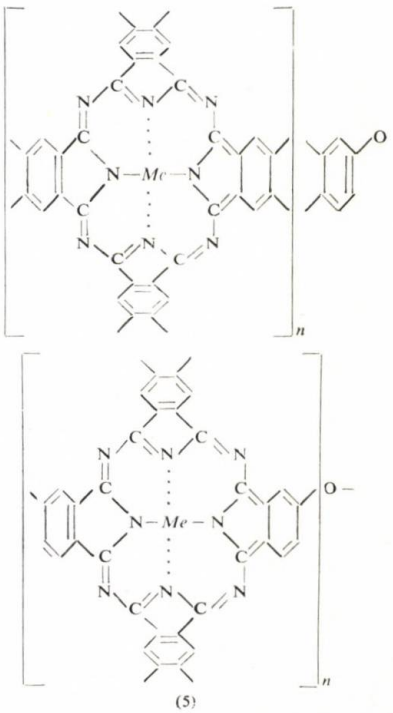
Se poate observa că substanţa obţinută are o structură similară grafitului şi conţine atomi de carbon pe lîngă un număr mic de atomi de hidrogen şi oxigen. Locurile marcate cu un asterisc înseamnă « radicali închişi » în sistem. Produsele pirolizate la 600—700°C au o rezistivitate $\rho < 10^7$ ohm.cm.

Compuşi macromoleculari cu proprietăţi semiconductoare coloraţi în albastru intens au fost obţinuţi din ciclopentadienă, după o reacţie dienică modificată, în prezenţa acidului tricloracetic. Aceşti compuşi conduc electricitatea în soluţii benzenice sau într-un alt dizolvant nepolar, în prezenţă de acizi. Structura chimică a acestor compuşi (4) este următoarea:



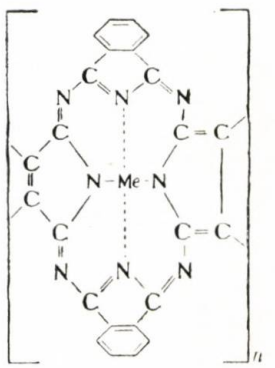
(4)

Recent au fost sintetizaţi de cercetătorii sovietici B e r l i n şi M a t v i e v a noi compuşi macromoleculari policiclici ftalocianinici de tip chelat, cu un conţinut de metale (Cu, Fe etc.) prin reacţia 3,3′ 4,4′-tetracian-difeniloxidului cu ftalonitril sau a 1,2,4,5-tetracian-benzenului cu acid piromelitic, anhidridă ftalică şi uree, sau a 3,3′, 4,4′-tetracian-difeniloxidului cu ftalonitril, în prezenţa, de exemplu, a sărurilor de cupru, la o temperatură de 170—275°C. Structura chimică a polimerului obţinut din tetracian-difeniloxid este următoarea (5):

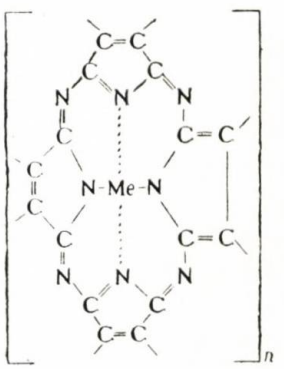


(5)

O altă clasă nouă de compuşi macromoleculari de tip chelat a fost obţinută de aceiaşi autori, prin reacţia tetracianetilenei (6) sau în amestec cu ftalonitrilul (7), în prezenţa metalelor sau a compuşilor metalici, la temperatura de 160—300°C.



(6)



(7)

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Una dintre cele mai interesante lucrări realizate în cursul anului trecut cu privire la problemele legate de separarea izotopilor radioactivi a fost separarea ^{235}U de ^{238}U prin centrifugare în fază gazoasă. Procedeul constă în trecerea oxidului de uraniu (UO_2) în hexafluorură de uraniu — care este un gaz la temperatura obișnuită — urmată de centrifugarea acesteia. Centrifugarea este efectuată trecînd gazul prin interiorul unui cilindru vertical, care se învîrtește cu o turație foarte mare. În zona din apropierea peretelui centrifugei crește concentrația în hexafluorura ^{238}U. Prin reglarea debitelor de gaz la admisie și la evacuare, precum și prin stabilirea unei turații convenabile pentru centrifugă, separarea celor doi izotopi se face cu aceleași investiții ca și în cazul unei instalații care funcționează prin difuzie. Eficacitatea separării este în funcție de mărimea forței centrifugale și de lungimea rotorului. În ceea ce privește cheltuielile de exploatare pentru o instalație de separare a gazelor prin centrifugare, acestea sînt în general reduse la o zecime din cele necesare unei instalații de separare prin difuzie.

Separarea hexafluorurilor de uraniu prin centrifugare deschide noi perspective în domeniul separării amestecurilor de gaze.

★

Ultrasunetele au găsit utilizări deosebite în ultimul timp în industria chimică la uscarea medicamentelor, la precipitarea cetii, ca mijloc antispumant al lichidelor etc. În ceea ce privește uscarea, acțiunea ultrasunetelor se manifestă prin crearea unei cavități pe suprafața materialelor expuse, care anulează efectul de adsorbție al acestora asupra lichidelor. Procedeul de uscare cu ajutorul ultrasunetelor dă rezultate bune mai ales la materialele granulate, materialele poroase sau la cele care au o structură fibroasă și în general asupra materialelor cu o suprafață specifică mare. În acest sens s-au făcut încercări cu ajutorul unui uscător rotativ, în care materialul avansează de la un capăt la altul prin rostogolire, intensitatea maximă a ultrasunetelor fiind orientată frontal, radiind de-a lungul axei uscătorului. Turația uscătorului folosită în experimentări a fost de 15—60 rot/min. Umiditatea și temperatura aerului evacuat din uscător au fost controlate automat. Materialele supuse uscării: gelatina alimentară, hîrtia sugativă, drojdia de bere, alumina, silicagelul, zahărul tos etc. au permis să se tragă concluzia că, sub acțiunea ultrasunetelor, viteza de evaporare a apei conținute în aceste materiale crește de două pînă la trei ori în comparație cu o uscare similară fără ultrasunete. Frecvențele utilizate în cursul experiențelor au variat de la 1,2 la 12 kc/s, frecvențele mai înalte dovedindu-se a avea eficiența cea mai bună. Uscarea cu ajutorul ultrasunetelor poate concura cu uscarea în vid, atît în ceea ce privește cheltuielile de uscare cît și în ceea ce privește durata uscării.

O altă aplicație interesantă a ultrasunetelor constă în purificarea gazelor de pulberile fine pe care le antrenează în unele procese industriale, consumul de energie necesară fiind redus. Pentru separarea particulelor lichide din aerosoli, iradierea cu ultrasunete, urmată de trecerea gazului printr-o sită, este, de asemenea, eficientă și economică.

★

Datorită extinderii utilizării lor, problema depozitării gazelor lichefiate a căpătat în ultimul timp o importanță deosebită, căutîndu-se soluții cît mai economice. În acest sens a apărut necesitatea găsirii unor materiale termoizolatoare de mare eficacitate, mai ales după recenta realizare a unor instalații industriale pentru producerea hidrogenului lichid și a heliului lichid, produse a căror puncte de fierbere sînt inferioare temperaturii de —240 °C. Dintre materialele termoizolante încercate, cele mai eficiente s-au dovedit a fi straturi succesive de vată de sticlă și foi de aluminiu așezate alternativ, numărul lor pe centimetrul de profunzime variind între 4 și 30. O izolare optimă se realizează cu numărul maxim de straturi indicat, dar procedeul este costisitor și nu în toate cazurile avantajos din punct de vedere economic. De exemplu, în cazul unui rezervor cu o capacitate de 100 l, destinat depozitării oxigenului lichid, și care, în condiții de izolare obișnuită, duce la o pierdere prin evaporare de 0,1% pe zi —, ceea ce reprezintă 36% pe an —, folosind materiale superizolante de tipul vată de sticlă-aluminiu, aceste pierderi pot fi reduse de douăsprezece ori, adică la 3% pe an. Cheltuielile legate însă de folosirea acestor izolanți nu se amortizează prin pierderea de oxigen decît în 20—40 ani, fapt pentru care se consideră a fi mai avantajos a avea pierderi anuale mai mari decît a se face investiții mai mari. Pentru rezervoare mici de ordinul a sutelor de litri, atît pentru oxigen cît și pentru azot sau heliu, folosirea superizolanților de tipul vată de sticlă-aluminiu apare totuși avantajoasă.

Gazele industriale care se depozitează uzual în fază lichidă se împart în două mari grupe, după punctul lor de fierbere. Din prima grupă, ale cărei puncte de fierbere variază între —90 și —190 °C, fac parte etanul, etilena, oxidul de azot, criptonul, metanul, oxigenul, argonul, fluorul, oxidul de carbon și azotul, pentru a căror depozitare materialele termoizolante folosite variază de la caz la caz.

Din a doua grupă, ale cărei puncte de fierbere variază între —246 și —268 °C, fac parte neonul, deuteriul, hidrogenul și heliul, pentru a căror depozitare se folosesc materialele superizolante.

Un factor important care intervine în depozitarea gazelor lichefiate îl constituie forma și capacitatea rezervoarelor. Rezervoarele cu pereți dubli de tipul vaselor Dewar, folosite în laboratoare, au început să fie din ce în ce mai larg utilizate în industrie. În ultimul timp au fost realizate astfel de rezervoare cu capacități pînă la 100 l, cu mantaua sub vid. În acest caz, pierderile de căldură au loc prin radiație și prin conductivitate prin intermediul suporților și al conductelor care leagă rezervorul de instalațiile exterioare.

În cazul izolării rezervoarelor prin învelirea acestora cu materiale termoizolatoare, pierderile de căldură se produc în principal prin conductivitate și prin convecție dacă materialul izolant nu se află sub vid.

Pentru depozitarea metanului, oxigenului și a azotului sub formă lichidă, cel mai frecvent folosite ca materiale termoizolante sînt vata minerală, magnezita, perlita, azbestul, fibrele de sticlă și, în al doilea rînd, produsele cu structură celulară din polistiren, polietilenă sau poliuretan. Produsele cu structură celulară prezintă interes prin faptul că, nepermițînd trecerea vaporilor de apă, reduc riscurile de condensare și de formare a gheții pe pereții rezervoarelor.

Pentru depozitarea gazelor lichefiate aparținînd primei grupe amintite, izolarea rezervoarelor se face de obicei, din motive economice, cu ajutorul materialelor solide dispuse într-o manta dublă, cu sau fără vid. Pentru rezervoarele de la 0,5 la 100 m^3 se folosesc izolații sub formă de pulberi, introduse în mantaua în care apoi se face vid. Pentru rezervoare mai mici de 0,5 m^3, precum și pentru depozitarea gazelor lichefiate aparținînd celei de-a doua grupe, se utilizează materiale superizolante. Aceste materiale, avînd și rezistențe mecanice satisfăcătoare, pot fi folosite direct la confecționarea pereților rezervoarelor.

În cazul rezervoarelor cu manta sub vid, existența unui vid înaintat are un rol important. De aceea între cei doi pereți ai rezervorului se introduc adesea agenți absorbanți speciali, care au proprietatea să rețină importante cantități de gaz, chiar în condițiile unei presiuni foarte reduse și unor temperaturi coborîte. Astfel, prin folosirea unor tipuri de cărbune activ sau de silicagel, se poate menține un vid de 10 microni timp de zece ani, fără să mai fie necesară vidarea mantalei.

Pierderile anuale de azot din terenurile cultivate, datorită unor cauze naturale, ridică problema valorificării în condiţii optime a îngrăşămintelor azotoase introduse în sol. După unele calcule, prin fenomenul de nitrificare dispar anual circa 9 kg/ha. De altfel, cele 180 miliarde m³ de apă care se varsă în mări şi oceane, şi care conţin în medie 3 miligrame de azot nitric la m³, duc la o sărăcire continuă a solului. Studiile efectuate asupra Senei arată că acest fluviu duce în mare, în anumite perioade, pînă la 900 t azot pe zi, iar Nilul transportă anual în mare peste 300 000 t azot. În Franţa, după studiile făcute de Russel, procesul de denitrificare, adică de reducere a azotului nitric, ar atinge 50% din proporţia de azotaţi, ceea ce ar reprezenta în medie 10,55 kg/ha anual. La suprafaţa cultivată a Franţei continentale, de 36 milioane hectare, pierderea anuală de azot este evaluată la 380 000 t. După alte studii, făcute de profesorul Matizuon, pierderea anuală de azot pentru aceeaşi suprafaţă este apreciată la 1 500 000 t.

O parte din azotul pierdut este reintrodus prin circuitul natural cu ajutorul apei de ploaie, iar restul cu ajutorul îngrăşămintelor azotoase şi al gunoiului de grajd.

În Franţa se apreciază totuşi existenţa unui deficit anual de 475 000 t azot, deficit care se poate lichida fie prin introducerea sub formă de îngrăşăminte a unei cantităţi suplimentare de azot, fie prin reducerea pierderilor existente provocate de marea solubilitate a îngrăşămintelor folosite.

Pentru celelalte elemente nutritive introduse în sol sub formă de îngrăşăminte, fosforul şi potasiul, situaţia nu este identică, dar pierderi există. De altfel, formele noi de administrare a elementelor nutritive, ca îngrăşăminte asimilabile mai lent — cum este cazul amoniacaţilor pentru azot, al fosfaţilor de calciu naturali fin măcinaţi pentru fosfor şi al feldspaţilor măcinaţi pentru potasiu —, constituie o frînă pentru pierderile pe cale biologică, chimică, fizică sau mecanică ale îngrăşămintelor chimice aplicate în sol.

Pînă în prezent nu s-a putut stabili cu o suficientă precizie ce cantitate de elemente nutritive sînt extrase de către plante din îngrăşămintele chimice aplicate, ce cantitate se pierde din motivele arătate şi ce cantitate rămîne în sol pentru o viitoare recoltă. În oricare caz, din datele culese pînă acum reiese că o mare parte dintre elementele nutritive introduse de om în sol se pierd, reducerea acestor pierderi constituind o preocupare principală a producătorilor de îngrăşăminte din toată lumea.

Acoperirea îngrăşămintelor granulate cu o peliculă de material inert, care să frîneze migrarea prea rapidă a elementelor nutritive în sol, constituie una dintre căile de reducere a pierderilor. În acest sens se preconizează acoperirea granulelor cu bentonită sau cu o argilă cu putere mare de acoperire, cu uleiuri minerale sau cu ceruri, în general cu produse ieftine, susceptibile de a crea un film suficient de rezistent condiţiilor de dezagregare din sol. Încercări efectuate cu aceste materiale şi chiar cu filme de polietilenă sînt în curs.

O altă cale de reducere a pierderilor de îngrăşăminte, spre care se orientează unii cercetători, o constituie comprimarea îngrăşămintelor chimice în vederea întîrzierii degradării, oxidării şi descompunerii îngrăşămintelor.

Oricare dintre căile menţionate, pentru a fi avantajoase din punct de vedere economic, nu trebuie să ducă la o ridicare simţitoare a preţului de cost pe unitate de element nutritiv, însă trebuie să asigure menţinerea unui conţinut ridicat în elemente nutritive al solului o perioadă de timp cît mai îndelungată. Soluţionîndu-se pe această cale problema pierderilor de elemente nutritive din sol, adaosurile de elemente nutritive sub formă de îngrăşăminte ce se administrează în fiecare an în sol vor fi mai reduse şi vor compensa în măsura posibilului numai cantităţile extrase efectiv prin recoltă.

★

Pentru recuperarea fluorului rezultat ca subprodus la fabricarea acidului fosforic sau a superfosfatului prin atacul apatitelor cu acid sulfuric este descrisă o instalaţie în care se efectuează separarea prin filtrare a acidului fluorsilicic. Această operaţie are loc în două vase care funcţionează în paralel; în fiecare dintre ele se introduc sub debit constant acid sulfuric şi acid fosforic reciclat, în proporţie de 0,6 kg acid fosforic pentru un kilogram de acid sulfuric.

Suspensia de siliciu şi gazul se separă într-un vas de degazare. Suspensia de siliciu este recirculată cu ajutorul unei pompe într-o soluţie apoasă de acid fluorsilicic şi apoi supusă unei filtrări în vid, obţinîndu-se o soluţie de acid fluorsilicic cu o concentraţie de circa 16%. Acest acid este apoi amestecat în cantităţi stoechiometrice cu o soluţie apoasă de clorură de potasiu 20%. Se formează fluorsilicat de potasiu, care se separă sub formă de cristale albe, fine, cu ajutorul unui filtru rotativ. Capacitatea instalaţiei este de 5,7 t fluorsilicat / 24 h, iar cantitatea de fluor recuperată este de 50—60%. Randamentul de absorbţie al fluorului în turnurile de spălare este de ordinul a minimum 97% şi este independent de conţinutul în acid fluorsilicic al gazelor, dacă acesta nu depăşeşte 16%. Consumul de acid fluorsilicic pe kilogram de fluorsilicat de potasiu este de 0,61 kg/kg, ceea ce reprezintă un randament de 85%. Consumul de clorură de potasiu pe kilogram de fluorsilicat de potasiu este de 0,8 kg/kg, ceea ce reprezintă, de asemenea, un randament de 85%.

★

O nouă metodă pentru prepararea siliciului constă în reducerea tetrafluorurii de siliciu cu hidrură de calciu, conform reacţiei:

$$SiF_4 + 2CaH_2 \rightarrow 2CaF_2 + SiH_4 . \qquad (1)$$

Această reacţie are loc la o temperatură de peste 250 °C. Dacă temperatura se ridică la circa 300 °C, SiH_4 se disociază în siliciu elementar şi hidrogen, conform reacţiei:

$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2 . \qquad (2)$$

La temperaturi de peste 500 °C, cînd proporţia $CaH_2 : SiF_4$ este mai mare decît patru, se formează siliciurile de calciu (Si_2Ca şi SiCa) după o încălzire prelungită, conform reacţiilor:

$$2Si + CaH_2 \rightarrow Si_2Ca + H_2 \qquad (3)$$

şi

$$Si_2Ca + CaH_2 \rightarrow 2SiCa + H_2 . \qquad (4)$$

Fluorura de calciu rezultată din reacţia (1) se dizolvă într-o soluţie de acid percloric saturată cu acid boric. Siliciul rezultat din reacţia (2) are o puritate de peste 99,5%.

★

Pentru obţinerea unui îngrăşămînt mixt N.P.K., prin înglobarea clorurii de potasiu şi a ureei în masa de superfosfat, s-au făcut numeroase cercetări, care au dovedit că prin amestecarea acestor trei componenţi în fază solidă se realizează o masă higroscopică, care riscă să se aglomereze. De asemenea, rezultate nesatisfăcătoare s-au obţinut şi prin adaosul ureei sub formă de soluţie după amonizarea superfosfatului. Pentru a se obţine un îngrăşămînt care să poată fi granulat, ureea trebuie introdusă sub formă de soluţie în instalaţia de amonizare, urmată de eliminarea apei sub formă de vapori. Probleme dificile ridică şi uscarea acestui tip de îngrăşămînt, mai ales datorită hidrolizei ureei sub acţiunea căldurii. În acest sens, temperatura de uscare a îngrăşămîntului obţinut trebuie redusă sub 140 °C pentru a micşora pierderile de azot. În vederea realizării unei uscări cu pierderi minime s-au stabilit relaţii între temperatura de uscare şi durata uscării.

★

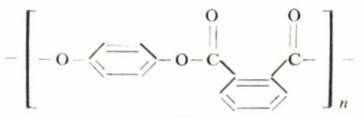
Două noi tipuri de îngrăşăminte azotoase conţin fosfat de magneziu sau fosfat feros pentru a evita alterarea rădăcinilor culturilor la care aceste îngrăşăminte sînt folosite. Unul dintre aceste tipuri, conţinînd 10% N, 40% P_2O_5 şi 24% MgO, eliberează lent elementul nutritiv, fără a avea vreo acţiune nefavorabilă asupra culturilor. În încercările de laborator efectuate s-a stabilit că grăunţele pot germina şi că plantele se pot dezvolta direct în aceste îngrăşăminte fără prezenţa solului.

Cel de-al doilea îngrăşămînt, conţinînd 7% N_2 şi 35% fosfat feros, este utilizat în mod deosebit în pepiniere şi la culturi de păduri.

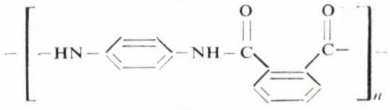
Aceste noi tipuri de îngrăşăminte au proprietatea că nu se aglomerează şi pot fi răspîndite cu uşurinţă, atît cu ajutorul maşinilor, cît şi manual.

Complecşii polimeri de tip chelat ai tetracian-etilenei sînt inerţi din punct de vedere chimic şi rezistă la încălzire la 500°C un timp îndelungat. Ei au constante dielectrice ridicate şi au $\sigma = 10^2$ ohm^{-1}·cm^{-1}.

Compuşii macromoleculari cu proprietăţi semiconductoare cu hetero-atomi (azot, oxigen) au fost obţinuţi prin condensarea anhidridei ftalice cu *p*-fenilendiamină (8) sau cu hidrochinonă (9):

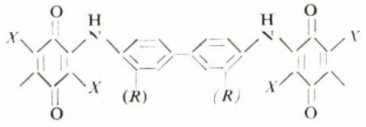


(8)

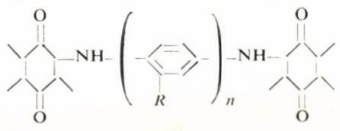


(9)

Compuşi cu proprietăţi similare se obţin prin policondensarea cloranilului cu 4,4′-diamino-difenil (benzidină) (10) sau din benzochinonă cu diamine aromatice (11) sau cu bis-diazo-benzidină:



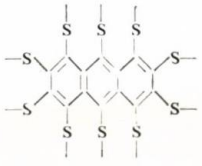
(10)



(11)

X = halogen sau hidrogen.
R = H, alchil sau grupă COOH.

Semiconductori organici, heterociclici, cu un conţinut în sulf se obţin prin topirea antracenului cu sulf, în anumite condiţii. Se formează compuşi policondensaţi (12) cu proprietăţi semiconductoare:



(12)

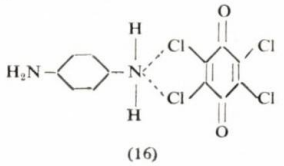
Cercetările au arătat că există şi compuşi chimici mai simpli, fără structură macromoleculară, care au proprietăţi semiconductoare, ca de exemplu compuşii aromatici policiclici ca perilena (13), coronena (14) şi pirenul (15) etc., compuşi de adiţie intermoleculară şi compuşi organici cu caracter de radical liber.

(13)

(14)

(15)

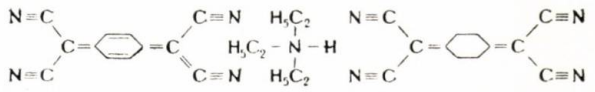
Dintre compuşii de adiţie cu o rezistivitate foarte scăzută sînt de menţionat cei ai pirenului şi perilenei cu iod ($\rho = 8$ ohm·cm), ai diamino-pirenului cu cloranil, bromanil şi iodanil şi ai *p*-fenilendiaminei cu cloranil (16):



(16)

O nouă clasă de compuşi de adiţie cu proprietăţi semiconductoare o formează compuşii tetracian-chinon-dimetanului, care reacţionează sub formă de radical anionic. Aceştia se obţin prin reacţia compusului de adiţie a cationului tetracian-chinon-dimetanului cu încă o moleculă de chinonă. S-a observat că cationii voluminoşi, ca, de exemplu, cationul de trietilamoniu sau de chinoliniu, dau compuşi cu o conductibilitate mai ridicată decît cationii mai mici (Li, K).

Compusul de adiţie cu cationul de trietilamoniu poate fi reprezentat prin următoarea formulă (17):

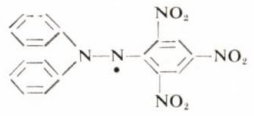


(17)

Rezistivitatea acestor compuşi este anizotropă; ea este cea mai mică în direcţia axei lungi a cristalului şi cea mai mare de-a lungul axei mai mici.

Rezistivitatea compusului cu cationul de chinoliniu este cea mai mică observată pînă în prezent la un semiconductor organic ($\rho = 10^{-2}$ ohm·cm).

Dintre radicalii liberi cu proprietăţi semiconductoare menţionăm difenil-picril-hidrazilul (18):



(18)

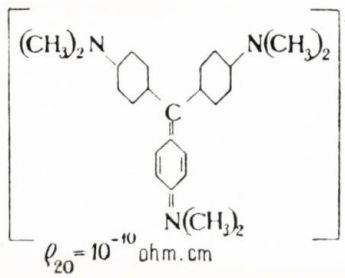
Un domeniu foarte interesant sînt coloranţii organici cu proprietăţi semiconductoare.

În mod practic, toate clasele de coloranţi organici în stare solidă, atît cationici cît şi anionici şi neionici, au în întuneric o conductibilitate slabă, dacă sînt supuşi unui gradient de potenţial de aproximativ 1 000 V cm^{-1}. Conductanţa variază la coloranţii organici între $10^{-7} - 10^{-14}$ ohm^{-1} · cm^{-1} la 20°C în vid, faţă de semiconductorii anorganici cu valori de $\sigma = 10^5 - 10^{-10}$ ohm^{-1}·cm^{-1}.

Conductibilitatea coloranţilor creşte exponenţial cu creşterea temperaturii, existînd astfel o relaţie liniară între lnσ şi reciproca temperaturii aboslute, între −100 şi +200°C.

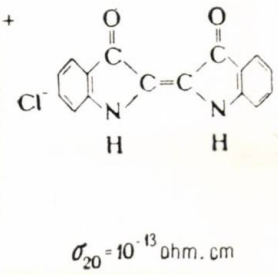
Coloranţii au fost cercetaţi sub formă de pelicule microcristaline sau amorfe, care au fost obţinute fie prin sublimare, fie prin depunere dintr-o soluţie saturată.

Ca exemple tipice prezentăm următorii coloranţi organici: cristal-violet (19); indigo (20) şi violantrona (21):



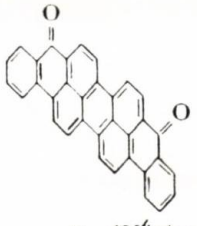
$\rho_{20} = 10^{-10}$ ohm.cm

(19)



$\sigma_{20} = 10^{-13}$ ohm.cm

(20)



$\rho_{20} = 10^{-4}$ ohm.cm

(21)

Peliculele de coloranți, menținute la temperatură constantă, arată la iluminare o creștere de 1 000—10 000 ori a conductanței față de cea în întuneric. Prin iluminare intermitentă și prin înregistrare oscilografică s-a putut observa că numeroși coloranți și pigmenți sînt foarte sensibili la lumină prin mărirea conductanței într-un interval de numai 10^{-3}—10^{-5} s. Acest fapt dovedește că are loc un transport primar de electroni prin substanța solidă organică și că nu poate fi vorba de o conductibilitate cauzată de deplasarea ionilor.

Prin îmbinarea însușirilor celor mai bune ale semiconductorilor anorganici cu proprietățile avantajoase ale maselor plastice, semiconductorii organici au perspective de utilizare multiple. Prețul lor redus și posibilitățile nelimitate de sinteză și de folosire sub cele mai diferite forme (pelicule, fibre, țesături, piese presate, turnate sau sinterizate etc.) vor înlesni introducerea lor în tehnică și în cercetare.

Bibliografie

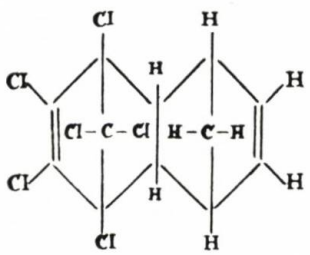
1. Topciev, A. V., Karghin, V. A. și colab. Dokladî Akad. Nauk U.R.S.S., 1959, vol. **128**, p. 352.
2. Topciev, A. V., Karghin V. A. si colab. Chemistry and Industry, 1960, p. 184.
3. Mark, H. F. și Becher, M. Angewandte Chemie, 1961, p. 641.
4. * * * Chemical Week, 5, 1960, nr. 11, p. 103.
5. * * * Chemical and engineering News, 1960, nr. 51, p. 46.
6. * * * Chemical and engineering News, 1961, nr. 2, p. 42.
7. Azernikov, V. Journal of Scientific and Ind. Research (India), 1961, p. 357.
8. Berlin, A. A. Matvieva, N. G., Serle, Dokladî Akad. Nauk, Sectia științe chimice, 1959, 12, p. 13.
9. Terenin, O. Proceedings of the Chemical Society, 1961, p. 321.
10. Berlin, A. A. În: Analele romino-sovietice, 1961, nr. 2, p. 92.

LABORATOR

Determinarea aldrinului prin metoda spectrofotometrică în infraroșu

Grațiela Stănescu

Aldrinul este un insecticid clorurat, din grupa insecticidelor dienice, obținut prin sinteza dien din biciclohеptadienă și hexaclorciclopentadienă cu formula următoare:



În general, prin aldrin se înțelege produsul comercial care conține numai 95% hexacloro-hexahidro-endo-exo-dimetanonaftalen (HHDN).

Datorită marii stabilități chimice și toxicității pronunțate, aldrinul este folosit pe scară largă pentru combaterea insectelor din sol.

Metodele utilizate pentru dozarea conținutului în HHDN din aldrinul comercial sînt: metoda colorimetrică [1], bromometrică [2], cromatografică [3, 4, 5, 6] și spectrofotometrică în infraroșu [7, 10]. Aceste metode sînt în general greoaie, cu excepția metodei spectrofotometrice în infraroșu, care, după indicațiile din literatura de specialitate [2, 7, 8, 9, 10], este rapidă și duce la cele mai bune rezultate. În plus, această metodă oferă avantajul de a putea furniza indicații asupra naturii și proporției impurităților existente în aldrinul tehnic.

Se cunosc cîteva lucrări privitoare la dozarea aldrinului în infraroșu. Astfel, lucrarea lui Garhart și Witmer [7] se ocupă de microdozarea aldrinului din reziduurile de cîmp. Se prezintă spectrele aldrinului și se studiază influența altor pesticide, ca: dieldrin, toxafen, clordan, DDT și lindan, asupra dozării aldrinului. Astfel, autorii recomandă utilizarea bandei de la 773 cm^{-1} în cazul dozării aldrinului în prezența dieldrinului și bandele de la 1 180, 832 și 773 cm^{-1} în cazul dozării simultane a aldrinului, toxafenului și clordanului.

Manualul despre aldrin și dieldrin [10] folosește, de asemenea, spectrele în infraroșu pentru dozarea aldrinului din produsul tehnic, recomandînd ca bandă de dozare banda de la 832 cm^{-1}. Nu se dau însă indicații privitoare la natura și concentrația impurităților din aldrinul tehnic.

În lucrarea de față a fost utilizată metoda spectrofotometrică în infraroșu pentru determinarea conținutului în HHDN din aldrin, studiindu-se în același timp influența biciclohеptadienei și hexaclorciclopentadienei, care ar putea apare în produsul tehnic. De asemenea, au fost obținute date cu privire la concentrația acestor impurități în aldrinul tehnic. Concentrația în aldrin a fost stabilită pe banda de la 602 cm^{-1}, neindicată în literatură, bandă pe care impuritățile sus-menționate nu prezintă absorbții semnificative. Rezultatele obținute au fost verificate și pe banda de la 832 cm^{-1}, bandă folosită de alți autori pentru dozarea aldrinului [7, 10].

Partea experimentală

S-a lucrat cu un spectrofotometru UR 10, Zeiss Jena, folosindu-se drept etalon un aldrin pur cu p.t. 103—104 °C, obținut prin recristalizări repetate din alcool metilic.

Spectrul de absorbție al aldrinului purificat s-a înregistrat lucrîndu-se în soluții de sulfură de carbon; spectrul este identic cu cel indicat în literatură [7], neprezentînd bande de absorbție străine, care ar corespunde unor impurități (fig. 1). De asemenea, au fost înregistrate spectrele biciclohеptadienei și hexaclorciclopentadienei în soluții de sulfură de carbon (fig. 2 și 3).

Din examinarea spectrelor aldrinului, biciclohеptadienei și hexaclorciclopentadienei au fost alese bandele caracteristice,

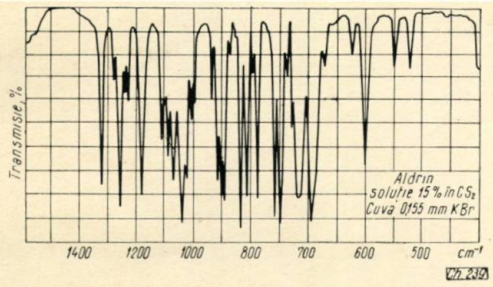


Fig. 1.

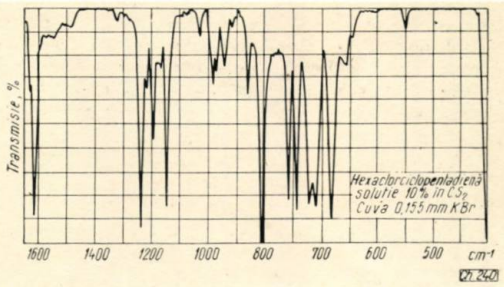


Fig. 2.

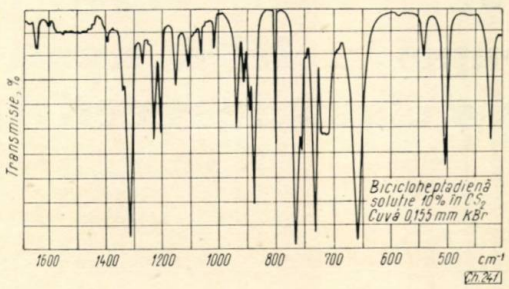


Fig. 3.

bande necomune, care, prin intensitatea și relativa lor depărtare de bandele din același interval spectral al celorlalți produși, pot servi la caracterizarea și dozarea fiecărui component în parte.

Se observă că, în afara bandelor de la 773, 832, 1 180 cm^{-1} indicate în literatură, aldrinul posedă o serie de bande în domeniul 400—700 cm^{-1}, care nu au fost studiate. Dintre acestea s-a scos în evidență banda de la 602 cm^{-1}, care poate fi considerată ca bandă de dozare pentru aldrinul tehnic, deoarece,

Tabela 1

Substanța	Bande de absorbție caracteristice, cm^{-1}
Aldrin	522 602* 625 670 695 733 832 1 180 1 090
Biciclohepladienă	425*505 660 730 800 1 150 1 340
Hexaclorciclopentadienă	645* 655 685 855 1 140 1 165 1 190

* Bandă de dozare.

Tabela 2

Substanța	Banda de dozare, cm^{-1}	Coeficient de extinctie, ε			
		Pe maximul bandei	la		
			602 cm^{-1}	425 cm^{-1}	645 cm^{-1}
Aldrin	602	2,19	2,19	0,037	0,076
Biciclohepladienă	425	2,27	0,057	2,27	0,92
Hexaclorciclopentadienă	645	5,80	0,23	0,11	5,80

Tabela 3

Numărul probei	602 cm^{-1}	Aldrin, %	Δ, %
		832 cm^{-1}	
1	86,46	86,24	+0,22
2	91,60	91,10	+0,50
3	87,80	88,40	−0,60
4	98,40	97,50	+0,90

Tabela 4

Numărul probei	Aldrin tehnic, %	Aldrin pur adaos, %	Introdus, %	Găsit, %	Diferența, %	Eroarea
1	86,30	7,00	93,30	94,00	+0,70	+0,75
2	86,70	4,00	90,70	91,60	+1,10	+1,20
3	86,70	2,00	88,70	87,80	−0,90	−1,02
4	86,70	10,00	96,70	98,40	+1,70	+1,72

la această lungime de undă, atît biciclohepladiena cît și hexaclorciclopentadiena nu prezintă absorbții semnificative.

Pentru a stabili concentrația biciclohepladienei și a hexaclorciclopentadienei au fost alese bandele 425 și 642 cm^{-1}, respectiv din același interval spectral (domeniul bromurii de potasiu).

În tabela 2 sînt redați coeficienții de extincție la lungimile de undă caracteristice pentru fiecare component în parte.

Stabilirea concentrațiilor în HHDN, biciclohepladienă și hexaclorciclopentadienă din aldrinul tehnic a fost efectuată lucrîndu-se în soluții de sulfură de carbon 10%, în cuvă de 0,155 mm KBr, folosindu-se coeficienții de extincție de mai sus.

Rezultatele privind concentrația în HHDN au fost verificate și pe banda 832 cm^{-1}, prin metoda liniei de bază.

Tabela 3 ilustrează comparativ datele experimentale obținute pe cele două bande analitice.

Tabela 4 conține rezultatele obținute la analiza unor amestecuri sintetice de aldrin tehnic, cu adaosuri de aldrin pur, pe banda 602 cm^{-1}. Concentrația în aldrin din aldrinul tehnic s-a stabilit în prealabil prin metoda propusă.

Metoda descrisă a fost aplicată la stabilirea conținutului în HHDN, în biciclohepladienă și hexaclorciclopentadienă din diferite probe de aldrin tehnic.

Rezultatele au arătat un conținut în HHDN cuprins între 84—91%; deoarece datele din literatură [2, 10] definesc un aldrin tehnic comercial cu un conținut de numai 95% substanță activă, pentru a exprima rezultate în aldrin tehnic se utilizează formula:

$$\text{Aldrin } \% = a \times 1{,}053,$$

în care:

a este HHDN determinat prin metoda propusă, %;

1,053 — factor de transformare.

Bibliografie

1. Danish, A., Lidov, R. E. În: Anal. Chem. **22**, 1950, p. 702.
2. Prat, J., Colas, A. În: Chimie Analyt. **39**, nr. 8, aug. 1957, p. 298.
3. Beckmann, A. F. În: Anal. Chem. **26**, nr. 5, mai 1954, p. 922.
4. Leunox, D., Leroux, J. În: Arch. Ind. Hyg. elempational Med., nr. 8, aug. 1953, p. 559; C.A. 1954, 14060.
5. Mitchell, L. C. În: J. Assoc. Offic. Agr. Chem. **36**, nr. 4, noiem. 1953, p. 1183.
6. Mitchell, L. C., Patterson W. J. În: J. Assoc. Offic. Agr. Chem. **36**, nr. 2, mai 1953, p. 553.
7. Garhart, M. D., Witmer, F. J., Tajima, Y. A. În: Anal. Chem. **24**, nr. 5, mai 1952, p. 851.
8. St. John, J. L. În: Anal. Chem. **25**, nr. 1, ian. 1953, p. 43.
9. Gunther, F. A., Blinn, R. C. În: Journal of Agr. and Food Chem. nr. 5, mai 1953, p. 323.
10. Shell — Chem. Corp. Agric. Chemic. Division: Handbook of aldrin, dieldrin and endrin formulations, June, New York, 1959.

Studiul comportării cationilor grupei a III-a analitice faţă de o clasă de reactivi organici

E. Popper, L. Roman, R. Crăciuneanu, E. Florian

Această lucrare cuprinde rezultatele cercetărilor actuale care reprezintă, de fapt, o continuare a cercetărilor pe care autorii le-au întreprins de mai mulţi ani în scopul de a înlocui hidrogenul sulfurat ca reactiv de grupă în chimia analitică. Într-o serie de note anterioare s-au publicat rezultatele obţinute pentru o serie de cationi din grupa I şi a II-a analitică, şi anume: Ag [1], Pb [2], Hg [3], Cu [4], Cd [5], Bi [6] etc. Reactivii utilizaţi fac parte din clasa mercaptanilor şi sînt amide mono- şi disubstituite ale acidului hidrazin-*N*,*N*'-bistiocarbonic, iar unul dintre ei este 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazolul, un produs de ciclizare al bisfenilamidei acidului hidrazin-*N*,*N*'-bistiocarbonic.

În ceea ce priveşte cationii grupei a III-a trebuie subliniat faptul că nu toţi precipită cu aceşti reactivi. Unii dintre ei (ionii de Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} şi Zn^{2+}) precipită numai în prezenţa unui acetat alcalin drept soluţie-tampon. Ionii de Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} nu precipită nici în aceste condiţii.

Tabela 1

Ionii	2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol	monofenil-hidrazodicarbontioamidă	monoalil-hidrazodicarbontioamidă	mononaftil-hidrazodicarbontioamidă	bisfenil-hidrazodicarbontioamidă
Co^{2+}	roz-cristalin	CoS	CoS	CoS	CoS
Ni^{2+}	verde-cristalin	verde-cristalin	verde-cristalin	verde-cristalin	verde-cristalin
Fe^{2+}	brun-roşcat amorf	brun-roşcat amorf	brun-roşcat amorf	brun-roşcat amorf	brun-roşcat amorf
Fe^{3+}	brun-roşcat gelatinos	brun-roşcat gelatinos	brun-roşcat gelatinos	brun-roşcat gelatinos	brun-roşcat gelatinos
Zn^{2+}	alb amorf	alb amorf	alb amorf	alb amorf	alb amorf

Precipitatele rezultate se deosebesc prin forma şi aspectul lor (tabela 1).

După cum se poate vedea din tabela 1, o comportare interesantă o are ionul de Co, care formează mercaptidă numai cu 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazolul. Cu ceilalţi reactivi formează de la început sulfură, comportare întîlnită şi la Cu. De asemenea, se mai observă că toate mercaptidele formate de fiecare ion cu cei cinci reactivi au acelaşi aspect şi aceeaşi culoare.

În ceea ce priveşte structura mercaptidelor formate de aceşti cationi cu reactivii menţionaţi, conform datelor obţinute la analiza mercaptidelor, aceasta este similară cu a celorlalţi cationi studiaţi pînă în prezent.

Menţionăm că, urmărind comportarea calitativă a mercaptidelor studiate pînă în prezent, s-a observat că unele mercaptide, de exemplu de Ag şi Pb, se dizolvă în acid clorhidric, deşi normal ar fi fost, în special în cazul Ag, să rezulte un precipitat de clorură de argint. Această comportare îndreptăţeşte presupunerea că asemenea mercaptide nu sînt săruri simple, ci combinaţii chelate, fapt care ar fi posibil avînd în vedere că ambii atomi de azot din molecula reactivului au cîte o pereche de electroni neparticipanţi. Această presupunere urmează să fie verificată experimental prin cercetări spectrale, conductometrice, densităţi optice etc.

Menţionăm că pentru aceşti cationi nu s-au instituit metode de dozare, deoarece nu o permiteau, pe de o parte, unele comportări faţă de alcool-eter, iar pe de altă parte se formau precipitate gelatinoase, greu filtrabile, a căror spălare necesita şi un timp foarte îndelungat.

Avînd în vedere faptul că ne interesează în special aspectul calitativ al cercetărilor în vederea elaborării unei noi scheme de separare în chimia analitică, în cele ce urmează vom urmări comportarea mercaptidelor cationilor din grupa a III-a analitică faţă de diverşi reactivi uzuali.

În acest sens s-a studiat solubilitatea mercaptidelor în acid azotic şi acid clorhidric concentrat şi diluat, la rece şi la cald, comportarea faţă de hidroxidul de sodiu şi hidroxidul de amoniu, precum şi faţă de cianura de potasiu sau excesul de reactiv. Aceste încercări s-au făcut în scopul de a se stabili diferenţe de comportări pe baza cărora să se poate proceda la separarea acestor cationi.

În tabela 2 sînt redate rezultatele experimentale obţinute la studierea comportării mercaptidelor cationilor grupei a III-a faţă de reactivii uzuali amintiţi.

Tabela 2

COMPORTAREA MERCAPTIDELOR OBȚINUTE CU 2-MERCAPTO-5-ANILINO-1,3,4-TIODIAZOL

Reactivi	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}
HNO_3 concentrat	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la cald
HNO_3 diluat	descompunere la rece: precipită reactiv	descompunere la fierbere	solubil la cald	solubil la cald	descompunere la cald; precipită reactiv
HCl concentrat	solubil la cald	solubil la cald	solubil la rece	solubil la rece	solubil la cald
HCl diluat	insolubil	descompunere la cald; precipită reactiv	solubil la cald	solubil la cald	solubil la cald
NaOH diluat	solubil la rece	precipită la fierbere $Ni(OH)_2$	insolubil	insolubil	solubil la rece
NH_4OH concentrat	solubil la rece	amminā separă reactiv	insolubil	insolubil	solubil la rece
KCN	solubil la rece	parțial solubil la cald	insolubil	insolubil	solubil la rece
Exces de reactiv	solubil în alcool și eter	insolubil	insolubil	insolubil	solubil în alcool la cald

COMPORTAREA MERCAPTIDELOR OBȚINUTE CU MONOFENIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ

HNO_3 concentrat	formează de la început CoS	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece
HNO_3 diluat		descompunere la cald; precipită reactiv	solubil la cald	solubil la cald	solubil la cald
HCl concentrat		solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece
HCl diluat		solubil la cald	solubil la cald	solubil la cald	solubil la cald
NaOH diluat		$Ni(OH)_2$	insolubil	insolubil	solubil la rece
NH_4OH concentrat		insolubil	insolubil	insolubil	solubil la rece
KCN		solubil la rece	insolubil	insolubil	solubil la rece
Exces de reactiv		insolubil	insolubil	insolubil	solubil în alcool la cald

COMPORTAREA MERCAPTIDELOR OBȚINUTE CU MONOALIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ

HNO_3 concentrat	formează de la început CoS	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece
HNO_3 diluat		solubil la rece	solubil la cald	solubil la cald	solubil la rece
HCl concentrat		solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece
HCl diluat		solubil la rece	solubil la cald	solubil la cald	solubil la rece
NaOH diluat		$Ni(OH)_2$	insolubil	insolubil	solubil la rece
NH_4OH concentrat		insolubil	insolubil	insolubil	solubil la rece
KCN		parțial solubil la rece	insolubil	insolubil	solubil la rece
Exces de reactiv		insolubil	insolubil	insolubil	insolubil

COMPORTAREA MERCAPTIDELOR OBȚINUTE CU MONONAFTIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ

HNO_3 concentrat	formează de la început CoS	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece
HNO_3 diluat		solubil la rece	solubil la cald	solubil la cald	solubil la cald
HCl concentrat		solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la cald
HCl diluat		descompunere la rece	solubil la cald	solubil la cald	solubil la cald
NaOH diluat		$Ni(OH)_2$	insolubil	insolubil	solubil la cald
NH_4OH concentrat		insolubil	insolubil	insolubil	solubil la cald
KCN		solubil la rece	insolubil	insolubil	solubil la cald
Exces de reactiv		insolubil	insolubil	insolubil	insolubil

COMPORTAREA MERCAPTIDELOR OBȚINUTE CU BISFENIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ

HNO_3 concentrat	formează de la început CoS	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece	solubil la rece
HNO_3 diluat		solubil la cald	solubil la cald	solubil la cald	descompunere la cald; precipită reactiv
HCl concentrat		solubil la cald	solubil la rece	solubil la rece	solubil la cald
HCl diluat		descompunere la cald; precipită reactiv	solubil la cald	solubil la cald	insolubil
NaOH diluat		$Ni(OH)_2$	insolubil	insolubil	solubil la cald
NH_4OH concentrat		insolubil	insolubil	insolubil	solubil la cald
KCN		parțial solubil la rece	insolubil	insolubil	solubil la cald
Exces de reactiv		insolubil	insolubil	insolubil	insolubil

Urmărind datele din tabela 2, se pot observa următoarele:

1. Toate mercaptidele sînt solubile în acid azotic și acid clorhidric concentrat, la rece sau la cald.

2. Mercaptidele de nichel, prin fierbere cu hidroxid de sodiu diluat, se transformă în hidroxid de nichel. Mercaptida de nichel obținută cu 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol este singura care se dizolvă în hidroxid de amoniu cu formarea amminei de nichel, ceea ce constituie, desigur, o comportare importantă din punct de vedere practic.

3. Toate mercaptidele de zinc sînt solubile în hidroxid de sodiu la cald, cu formarea zincatului de sodiu, comportare avantajoasă din punct de vedere al posibilității de separare.

4. Toate mercaptidele, cu excepția celor de fier, sînt solubile în cianura de potasiu, ceea ce, de asemenea, constituie o comportare utilă pentru separarea acestor cationi.

5. Mercaptida de cobalt, obținută cu 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol, și cea de zinc, obținută cu fenil-monoamida acidului hidrazin-*N,N'*-bistiocarbonic, sînt solubile în alcool

la cald. Această comportare este foarte importantă, deoarece cobaltul și zincul pot fi separați de la început dacă se adaugă un exces de reactiv (soluție alcoolică) sau alcool cald.

Din cele arătate reiese o comportare mai restrînsă a elementelor din grupa a III-a și chiar o imposibilitate de elaborare a unor metode de dozare.

Cercetările actuale se concentrează, pe de o parte, în direcția urmăririi cît mai exacte a structurii acestor mercaptide în vederea unei lămuriri teoretice, iar din punct de vedere practic, bazate pe comportările diferite față de reactivii uzuali, în direcția realizării unei cît mai avantajoase scheme de separare.

Laboratorul de chimie analitică
Facultatea de Farmacie
I.M.F. Cluj

Bibliografie

1. Popper, E., Popa, L., Junie, V. și Roman, L. În: Rev. Chim. **11**, nr. 1, ian. 1960, p. 48.
Popper, E., Proinov, L. și Crăciuneanu, R. În: Rev. Chim. **12**, nr. 9, sept. 1961, p. 557.
2. Popper, E., Junie, V. și Popa, L. În: Studii și cercetări chim. Cluj, nr. 1–4, 1956, p. 89.
Popper, E., Popa, L., Junie, V. și Roman, L. În: Studii și cercetări chim. Cluj, nr. 3–4, 1957, p. 269.
Popper, E., Ariton, N. și Crăciuneanu, R. În: Studii și cercetări chim. Cluj, nr. 1–4, 1956, p. 85.
3. Popper, E., Ariton, V., Proinov, L. și Crăciuneanu, R. În: Rev. Chim. **8**, nr. 9, sept. 1957, p. 594.
Popper, E., Crăciuneanu, L. și Ariton, N. În: Rev. Chim. **9**, nr. 4, aprilie 1958, p. 216.
Popper, E., Popa, L., Proinov, L., Roman, L., Crăciuneanu, R. și Junie, V. În: Studii și cercetări chim., nr. 2, 1961, p. 397.
4. Popper, E., Proinov, L. și Crăciuneanu, R. În: Rev. Chim. **10**, nr. 6, iul. 1959, p. 349.
Popper, E., Proinov, L. și Crăciuneanu, R. În: Rev. Chim. **10**, nr. 9, sept. 1959, p. 527.
5. Popper, E., Popa, L., Junie, V. și Roman, L. În: Rev. Chim. **9**, nr. 6, iul. 1958, p. 302.
Popper, E., Popa, L., Junie, V. și Roman, L. În: Rev. Chim. **8**, nr. 11, noiem. 1957, p. 714.
6. Popper, E., Popa, L., Junie, V. și Roman, L. În: Rev. Chim. **11**, nr. 6, iun. 1960, p. 341.

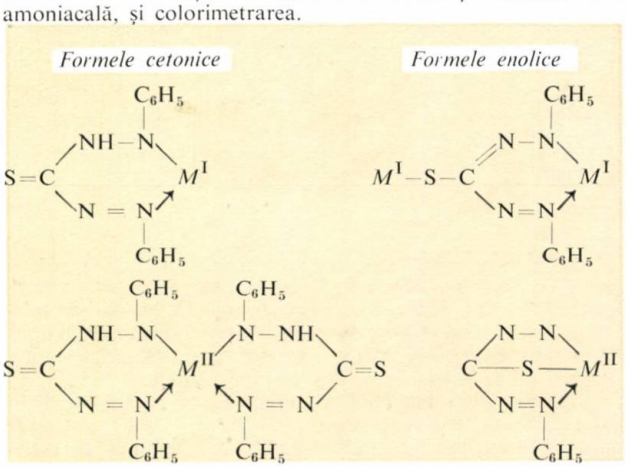
Protecția muncii

Contribuții la determinarea colorimetrică a mercurului cu ditizonă

Ana Löffler și Margareta Putinaru

În sinteza Cucerov, la hidratarea acetilenei la acetaldehidă, catalizatorul reacției este mercurul. Din cauza tensiunii mari de vapori, pe care o are mercurul la temperatura obișnuită, apar, mai ales în timpul reviziilor periodice, aproape în mod inevitabil, intoxicații cu mercur. Detectarea precisă a bolnavilor și urmărirea eliminării mercurului din organismul celor intoxicați constituie o problemă importantă a laboratorului de toxicologie uzinal.

În literatura de specialitate sînt descrise multe metode [1] de determinare a mercurului cu ditizonă, dintre care cea mai des întîlnită este aceea care prevede mineralizarea unei probe de urină cu permanganat de potasiu și acid azotic, reducerea excesului de permanganat cu hidroxilamină, neutralizarea excesului de acid azotic cu amoniac, adăugarea unui exces de hidroxilamină, acidularea cu acid sulfuric pînă la pH = 1,5, adăugarea de complexon III, extracția mercurului cu o soluție de ditizonă în tetraclorură de carbon, eliminarea excesului de ditizonă cu o soluție de hidroxid de sodiu și hidroxilamină amoniacală, și colorimetrarea.



Lucrînd după această metodă, cu soluții cu conținut cunoscut de mercur, și respectînd riguros toate indicațiile date, nu s-au putut obține de către autori date concordante și reproductibile.

Este cunoscut [2] faptul că ditizona formează — în funcție de pH — două forme de compuși de adiție, și anume în mediu acid o formă cetonică și în mediu neutru sau alcalin o formă enolică. Aceste două forme au intensități diferite de culoare, ca și compușii obținuți cu același ion dar cu valențe diferite.

Acest lucru s-a dovedit extragînd cu ditizonă 30 γ mercur bivalent, apoi 30 γ mercur monovalent, o dată din mediu acid pH = 1,5 și o dată din mediu neutru pH = 7.

Întrucît mercurul bivalent este ușor redus la mercur monovalent de hidroxilamină în mediu amoniacal, rezultatele nereproductibile obținute sînt explicate prin faptul că, după distrugerea excesului de permanganat după mineralizare, se adaugă un exces de hidroxilamină și se neutralizează cu amoniac.

Rezultă de aici că reducerea parțială sau totală a mercurului este în funcție de excesul de amoniac și de timpul parcurs între neutralizarea și reducerea soluției la un pH = 1,5.

Această ipoteză a fost verificată lucrînd cu două probe paralele cu 30 γ mercur bivalent și adăugînd la una cîteva picături de amoniac și 5 ml soluție de hidroxilamină amoniacală; se acidulează apoi ambele probe pînă la un pH = 1,5; compusul format se extrage cu ditizonă și se colorimetrează.

Deoarece metoda prevede analiza unei probe de 25 ml, înseamnă că pentru o exprimare γ/l, aceste diferențe se mai înmulțesc de 40 de ori, în felul acesta modul de lucru devenind greu de aplicat.

În urma acestor rezultate s-a trecut la reducerea excesului de permanganat de potasiu după mineralizare cu perhidrol:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O. \qquad [3]$$

Efectuînd două probe paralele — una cu 30 γ mercur bivalent și una cu 30 γ mercur monovalent — și eliminînd la ambele probe excesul de permanganat cu perhidrol, s-a obținut la ambele probe același rezultat, ceea ce înseamnă că înlocuirea

hidroxilaminei cu perhidrol prezintă nu numai avantajul eliminării posibilității unei reduceri a mercurului, ci și acela că asigură întreaga cantitate de mercur prezentă sub formă bivalentă. În afară de aceasta, s-a eliminat adăugarea complexonului III înainte de extracție, deoarece — la un pH = 1,5 — puterea lui de complexare a altor metale este foarte redusă [4]. Probe paralele, cu și fără complexon III, au dat aceleași rezultate.

De asemenea, s-a înlocuit spălarea excesului de ditizonă cu soluție alcalină de hidroxilamină prin spălarea cu o soluție de hidroxid de sodiu n/10.

Pentru mărirea stabilității compusului fotosensibil se spală soluția după eliminarea excesului de ditizonă cu o soluție de acid acetic 25% [5].

Modul de lucru

50 ml de urină se introduc într-un flacon de 1 000 ml, cu dop, se adaugă 20 ml soluție 6% de permanganat de potasiu și 10 ml acid azotic concentrat și se încălzește pe baia de apă pînă cînd reziduul se colorează în brun, iar soluția deasupra se limpezește, păstrînd coloratia unui exces de permanganat de potasiu. După răcirea probei se adaugă 2 ml acid sulfuric concentrat și apoi perhidrol 30%, picătură cu picătură, pînă la decolorarea completă a soluției. Se neutralizează în prezența roșului de fenol cu o soluție de amoniac 25% pînă la coloratia roșie, apoi se adaugă albastru de timol și se acidulează cu acid sulfuric diluat 1 : 1, pînă ce culoarea trece — prin galben — iarăși în roșu: pH = 1,5. (Neutralizarea se face cu răcire continuă sub robinet.) Soluția se extrage într-o pîlnie de separare de 250 ml cu o soluție de ditizonă de 0,02% în tetraclorură de carbon. Se repetă extracția cu 2—3 ml, pînă cînd soluția de ditizonă rămîne verde. Toate extractele se adună și se spală introducîndu-le din nou în aceeași pîlnie de separare cu 20 ml apă bidistilată și apoi cu cîte 10 ml hidroxid de sodiu n/10, pînă la eliminarea completă a excesului de ditizonă.

Soluția obținută se spală cu 15—20 ml apă bidistilată și apoi cu 5 ml acid acetic 25%, se trece printr-o hîrtie de filtru cantitativă pentru eliminarea urmelor de apă, se aduce volumul soluției la 15 ml cu tetraclorură de carbon și se colorimetrează.

În tabela 3 se dau rezultatele după vechea metodă *A* și după metoda modificată *B*.

O verificare a colorimetrului Lange se poate face comparînd — în mod subiectiv — soluțiile obținute, înainte de introducerea lor în aparat, cu o serie de etaloane efectuate în modul următor:

0,5 g de mercur metalic se dizolvă într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate minimă de acid azotic și se diluează cu apă bidistilată; 1 ml din balonul cotat de 500 ml se aduce la 100 ml, obținîndu-se astfel o soluție cu o concentrație de 10 γ/ml. Se pregătește o scară de etaloane de la 2,5 γ pînă la 50 γ care, lucrînd cu 50 ml de urină, corespunde unei scări de la 50 la 1 000 γ/l. Aceste probe-etalon se prelucrează după metoda descrisă. Cu aceste etaloane se trasează curba de etalonare a colorimetrului și se compară cu etaloane stabile (tabela 4).

Reactivi necesari

Permanganat de potasiu 6%
Acid azotic conc. d = 1,4—1,5
Acid sulfuric conc. d = 1,8
Acid sulfuric diluat 1 : 1
Perhidrol 30%
Amoniac conc. 25%
Roșu de fenol 0,1%
Albastru timol 0,1%
Soluție de ditizonă cu tetraclorură de carbon 0,02%
Hidroxid de sodiu n/10
Acid acetic diluat 1 : 4
Hîrtie de filtru cantitativă

Prepararea soluțiilor

Se cîntăresc 60 g permanganat de potasiu, care se dizolvă în 1 000 ml apă bidistilată. Se încălzește pe baie de apă pînă la dizolvarea completă, se răcește și se aduce la 1 litru cu apă bidistilată.

Soluția de ditizonă [6] se prepară cîntărind la balanța analitică 0,2 g ditizonă, care se dizolvă în 200 ml cloroform. Se introduce soluția într-o pîlnie de separare și se extrage ditizona cu o soluție diluată de amoniac (o parte amoniac la 99 părți apă bidistilată). Extracția se repetă pînă cînd soluția amoniacală rămîne incoloră. Soluția amoniacală cu ditizonă se trece din nou în pîlnia de separare, se adaugă 200 ml tetraclorură de carbon și se acidulează cu acid clorhidric. Ditizona trece în stratul organic, se separă de stratul apos și se păstrează soluția obținută sub un strat de acid sulfuric. Se diluează 1 : 5.

Tabela 1

Absorbțiile citite pe colorimetrul Lange, model 7			
pH = 1,5		pH = 7	
Hg^{2+}	Hg^{+}	Hg^{2+}	Hg^{+}
50	30	40	24
51	28	41	25
50	29	40	24

Tabela 2

Proba cu NH_2OH amoniacală Absorbția citită	Proba fără NH_2OH Absorbția citită
35	50
34	50
35	51

Tabela 3

Nr. crt.	A		B_1		B_2		B_3	
	Hg, γ/l		Hg, γ/l		Hg, γ/l		Hg, γ/l	
	dat	găsit	dat	găsit	dat	găsit	dat	găsit
1	1 085	204	320	350	1 000	1 000	460	434
2	217	87	885	900	400	300	240	248
3	0	0	200	180	828	800	600	640
4	654	102	500	500	857	900	150	125
5	108	214	90	100	525	380	500	500

Tabela 4

Nr. crt.	Se aduc la un volum de 15 ml cu apă bidistilată:		
	soluție J_2 n/100, ml	soluție $Co(NO_3)_2$ 6%, ml	Hg, γ
1	0,15	0,5	2,5
2	0,3	1	5
3	0,4	1,75	10
4	0,55	2,25	15
5	0,8	3,2	20
6	0,9	3,5	30
7	1,1	5	40
8	1,15	6	50

Laboratorul central al Uzinelor chimice Rîșnov

Bibliografie

1. *** Metodă de determinare a mercurului, predată la cursul de specializare pentru laboratoarele de toxicologie uzinale, în cadrul M.I.P.C. București, 1961.
   Awaya, H. În: Japan Analyst, nr. 9, sept. 1960, p. 305—309; R.J. Him. 1961, 4 D 77;
   Ketila, W. Bachaczek-Hulanicki, A. În: Chem. Analit. (polska) nr. 5, mai 1960, p. 215—218; R.J. Him. 1961, 4 D 54.
2. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică. Editura tehnică, București, 1961.
3. Liteanu, C. Chimia analitică cantitativă. Volumetria, Ediția a II-a, Editura tehnică, București, 1959.
4. Reilley, C. N., Schmidt, R. W. În: Anal. Chem. **30**, 1958, p. 947.
5. Iwantscheff, G. În: Angew. Chem. **69**, 1957, p. 475.
6. Lange, B. Kolorimetrische Analyse, Ediția a II-a, Berlin, 1942.

SCURTE COMUNICARI

M. Baltac: **Microdeterminarea dinitro-*o*-crezolului în sol**

Dinitro-fenolii se utilizează mult ca insecticide de contact şi de ingestie în tratamentele de iarnă, iar din cauza acţiunii lor fitotoxice se folosesc şi ca ierbicide de contact. Cei mai cunoscuţi reprezentanţi ai acestui grup sînt dinitro-*o*-crezolul (DNOC, DNC) şi dinitro-sec.-butil-fenolul (DNBF, DNBP, DNSBP, Dinoseb).

În ultimii ani, în Secţia de fitopatologie şi microbiologie a Institutului de biologie «Traian Săvulescu» s-au făcut cercetări în vederea folosirii dinitro-*o*-crezolului în tratamentul solului infectat cu rîia neagră a cartofului (*Synchytrium endobioticum Schilb* (Perc).

Urmărirea remanenţei dinitro-*o*-crezolului atît în sol cît şi pe plantele tratate necesită în prima etapă izolarea substanţei active, în vederea microdeterminării chimice.

Zakopal J. şi colaboratorii [1] extrag dinitro-*o*-crezolul din proba de sol prin agitare cu o cantitate anumită de apă distilată şi soluţia obţinută o colorimetrează direct. Deoarece unii pigmenţi din sol se dizolvă în apă, modificînd nuanţa galbenă a extrasului, se pot produce erori apreciabile. În afară de aceasta, în cazul unui sol acid, sarea de sodiu a dinitro-*o*-crezolului poate fi descompusă cu punerea în libertate a dinitro-*o*-crezolului liber, care nu poate fi extras cu apă, şi ca urmare, în aceste condiţii, rezultatele sînt mai mici.

Pentru a elimina aceste erori, autorii prezentei lucrări au folosit pentru izolarea dinitro-*o*-crezolului din sol alcoolul etilic, cu ajutorul căruia au fost obţinute extracţii aproape cantitative. În soluţia alcoolică s-a determinat dinitro-*o*-crezolul prin metoda Petraşcu şi Grou [2] aplicată în condiţii de microdeterminare.

Pentru a stabili eroarea de extracţie, la un sol netratat s-au adăugat diferite cantităţi de dinitro-*o*-crezol în soluţie alcoolică 0,1%. Analizînd extrasele, s-au obţinut valorile din tabela 1. Deviaţia standard relativă a abaterilor este de aproximativ 8%.

Aplicarea metodei la analiza solului tratat a dat valori care se reproduc destul de bine. În tabela 2 se prezintă 12 analize efectuate de două ori pe baza cărora s-a calculat o eroare de aproximativ 13%, ceea ce este acceptabil la microdeterminări de reziduuri.

Modul de lucru. Probele de sol trebuie omogenizate şi analizate cît mai repede, aşa cum se prezintă, fără o prealabilă uscare, deoarece, prin expunere la aer şi mai ales prin încălzire, dinitro-*o*-crezolul se volatilizează.

Pentru analiză se iau 50 g sol, care se introduc într-un balon conic de 500 ml, cu dop rodat. Se adaugă 200 ml alcool etilic 95% şi se agită bine. Extracţia se poate urmări vizual datorită colorării solventului în galben. Dacă această culoare este abia vizibilă, se repetă extracţia luînd pînă la 100 g sol. Dacă extrasul este colorat mai intens decît o soluţie alcoolică etalon cu concentraţia de 100 μg/ml, înseamnă că extracţia nu este completă şi trebuie să se ia pentru analiză numai 10–20 g sol pentru acelaşi volum de solvent. După agitare, se lasă în repaus pentru ca particulele de sol să sedimenteze, apoi se filtrează prin filtru uscat.

Din soluţia alcoolică de dinitro-*o*-crezol se pipetează 20 ml într-un balon de 100 ml cu gît rodat. Se adaugă 10 ml acid sulfuric 38%, 10 ml apă şi 0,5 g pulbere de zinc. Balonul se conexează la un refrigerent ascendent şi se fierbe pe baia de apă timp de 30 min, soluţia fiind trecută apoi printr-un filtru rapid într-un balon cotat de 100 ml. În filtrat se adaugă 1 ml bicromat de potasiu 1% pentru probele cu concentraţia cuprinsă între 5 şi 20 μg/ml; pentru cele cu concentraţie mai mică decît 5 μg/ml, se adaugă numai 0,5 ml bicromat de potasiu 1%; se agită bine şi se completează la semn cu apă distilată.

Dacă soluţia colorată finală este opalescentă, ea se agită cu bucăţi mici de hîrtie de filtru şi se filtrează din nou printr-un filtru cu porozitate fină, pentru a obţine lichidul perfect clar. După două ore de la obţinerea soluţiei roşii de aminochinon-imină, se determină concentraţia în dinitro-*o*-crezol colorimetric sau spectrofotometric cu filtru verde-albastru de 500 mμ, folosindu-se cuva de 10 mm.

Etaloane. Se prepară o soluţie alcoolică de dinitro-*o*-crezol de concentraţie 1 mg/ml.

Tabela 1

Determinarea, numărul	DNOC adăugat, mg/100 g sol	DNOC determinat, mg/100 g sol
1	20,00	18,50
2	20,00	18,80
3	20,00	19,50
		m = 18,95
1	10,00	9,50
2	10,00	9,00
3	10,00	8,50
		m = 9,00
1	5,00	4,25
2	5,00	5,10
3	5,00	5,10
		m = 4,81
1	2,00	1,92
2	2,00	1,96
3	2,00	1,50
		m = 1,79

Deviaţia standard relativă s = 7,92%

Tabela 2

Proba de sol	Determinarea, numărul	DNOC determinat, mg/100 g sol
I	1	0,25
	2	0,25
		m = 0,25
II	1	14,70
	2	10,00
		m = 12,35
III	1	25,50
	2	32,00
		m = 28,75
IV	1	27,00
	2	35,50
		m = 31,25
V	1	2,85
	2	3,77
		m = 3,31
VI	1	2,16
	2	2,37
		m = 2,26
VII	1	5,50
	2	5,40
		m = 5,40
VIII	1	54,00
	2	54,00
		m = 54,00
IX	1	9,60
	2	10,80
		m = 10,20
X	1	2,37
	2	2,37
		m = 2,37
XI	1	47,70
	2	47,50
		m = 47,60
XII	1	44,00
	2	47,24
		m = 45,62

Deviaţia standard relativă s = 12,65%

[1] Zakopal, J., Stanek, M. şi Spitzova, B.: Sbornik Ceskoslovenske Akademie Zemedelskych Ved Roslinna Vyroba, **28**, nr. 9, sept. 1955, p. 713–726.

[2] Petraşcu, S. şi Grou, E.: Studii şi cercetări de chimie, **4**, nr. 1–2, ian.–febr. 1956, p. 93–98.

Din această soluție-etalon se iau 20 ml, care se introduc într-un balon cotat de 200 ml și se diluează la semn cu alcool. Această soluție-etalon (diluată) conține 100 μg dinitro-*o*-crezol/ml.

Se iau 11 probe de 1—20 ml în care se efectuează reducerea și oxidarea în modul descris. Soluțiile finale au concentrațiile: 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 și 20 μg/ml. Măsurînd extincțiile acestora, se construiește o curbă de etalonare pentru determinările spectrofotometrice. În cazul determinărilor colorimetrice se poate utiliza o singură probă de 10 ml, respectiv 10 μg/ml în soluție finală.

Institutul de biologie «Tr. Săvulescu» Laboratorul de fungicide-insecticide și toxicologie

D. D. Ilica: **Dozarea germaniului în apele de mină**

Pentru dozarea germaniului din ape, literatura indică o metodă [1] care preconizează coprecipitarea lui cu hidroxidul de fier. Hidroxidul de fier, care conține germaniu, este apoi dizolvat în acid clorhidric, de unde se extrage cu tetraclorură de carbon și se determină fotocolorimetric cu fenilfluoronă. Metoda deși este foarte sensibilă, permițînd determinarea chiar a urmelor de germaniu, este totuși foarte laborioasă, deoarece implică multe precauții pentru evitarea pierderilor.

La determinarea germaniului în unele ape de mină, conform unei metode noi, s-a luat în considerare faptul că germaniul poate fi ușor extras din soluțiile clorhidrice; apele de mină care conțin, de obicei, germaniu dizolvat sînt aduse la o anumită normalitate cu acid clorhidric, extrăgîndu-se germaniul în mod obișnuit [2,3,4]. Soluția cu germaniu, în prealabil tratată cu gelatină și fenilfluoronă, [5] se supune apoi fotocolorimetrării.

Pentru verificarea metodei propuse, s-au executat analize comparative asupra metodei indicate și metodei propuse (tabela 1).

Tabela 1

Numărul curent al determinării	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ge extras după metoda coprecipitării [1] pe $Fe(OH)_3$, mg/l	125	22	37	110	2 207	10	0,50	0,027	0,049	0,157
Ge extras după metoda propusă (extracție directă), mg/l	127	21	40	111	2 255	12	0,55	0,025	0,050	0,158

După cum se constată din tabela 1, între rezultatele celor două metode nu există diferențe apreciabile, ceea ce îndreptățește aplicarea metodei noi. Aceasta nu este însă aplicabilă decît pînă la minimum 0,025 mg Ge/l. Dacă apele de mină supuse analizei nu conțin cloruri, ele pot fi evaporate, respectiv concentrate în mediu acid, fără riscul de a se pierde germaniu, metoda devenind aplicabilă și la cantități mai mici decît 0,025 mg Ge/l.

Metoda este mai avantajoasă decît metoda coprecipitării, datorită eliminării fazelor de filtrare și dizolvare care pot duce la pierderi de germaniu.

Analizele și încercările au fost efectuate cu un fotocolorimetru electric tip FEK-M de construcție sovietică, folosindu-se filtrul verde.

Modul de lucru: cu o pipetă se introduc 25 ml din apa de mină de analizat într-o pîlnie de separare de 250 ml și se adaugă 75 ml acid clorhidric concentrat; pîlnia se răcește sub un curent de apă sau cu gheață. După răcire, germaniul se extrage de trei ori cu cîte 20 ml tetraclorură de carbon, care este colectată într-o pîlnie de separare de 150 ml și spălată de trei ori cu cîte 10 ml acid clorhidric. Germaniul din tetraclorura de carbon se extrage apoi cu apă distilată (de trei ori cîte 10 ml). Extractele se introduc într-un balon cotat de 50 ml, se adaugă 8 ml acid clorhidric 1 : 1,2 ml soluție proaspătă de gelatină și 3 ml fenilfluoronă soluție 0,5‰ în alcool etilic.

Colorimetrarea se face cu cuva de 50 mm. Conținutul în germaniu se calculează după curba de etalonare, trasată în aceleași condiții.

Laboratorul de analize fizico-chimice al Secției de cercetări miniere Gura-Barza—Trustul aurului, Brad

[1] Burton, T. D., Riley, T. P. Nature, **181**, 1958, p. 179—180.
[2] Vanossi, R. Annales Soc. scient. Argentina, **139**, 1945, p. 29.
[3] Schneider, W. A., Sandell E. B., Microchim. Acta, nr. 2, 1954, p. 263—268.
[4] Fischer, W., Haare, W. Angew. Chem., **66**, 1954, p. 165.
[5] Nazarenko, A. V., Lebedeva, N. V., Ravitskaia R. V., Zav. lab., **24**, p. 9—13.

Noutăți din R.D.G.

Conform declarației președintelui Sfatului Economiei Naționale cu ocazia zilei muncitorilor din industria chimică, producția brută de produse chimice a crescut în anul 1961 cu 7,5%, iar productivitatea muncii a crescut cu 9%. Producția de materiale plastice a crescut în anul 1960 cu 21%, iar producția de fibre sintetice cu 41%.

★

La combinatul «Otto Grotewohl» din Böhlen, lîngă Leipzig, un colectiv a pus la punct o metodă de recuperare și reîntrebuințare a catalizatorilor de platină folosiți la obținerea benzinei. Pe baza noului procedeu s-a construit o instalație în care în anul 1961 s-au regenerat 50 t catalizatori, realizîndu-se o economie importantă. Se consideră că în următorii ani nu va mai fi necesar importul acestui material prețios. Datorită economiilor de platină s-au creat premisele realizării industriale a izomerizării hidrocarburilor inferioare în vederea îmbunătățirii cifrei octanice a benzinei ușoare.

Un colectiv de la Institutul de cercetări pentru celuloză și hîrtie din Heidenau a pus la punct o metodă de obținere a hîrtiei din fibre de sticlă. Procedeul a fost aplicat în industrie la Fabrica de hîrtie Wolfswinkel. Această hîrtie rezistă la temperatura de aproximativ 600°C și se întrebuințează în industria electrică drept material izolant.

R. D. Germană este cea mai mare producătoare de cărbuni bruni din lume, avînd o producție anuală de 226 000 000 t. Cărbunele brun se întrebuințează sub formă de brichete, la obținerea energiei electrice și a gazului de iluminat; el va fi folosit într-un viitor apropiat și la producția cocsului metalurgic. Pe bază de cărbune brun se produc în R.D.G. anual 1 500 000 t benzină și uleiuri minerale sintetice.

Industria de azot în R. P. Polonă

Îngrăşămintele cu azot şi cu alţi compuşi de azot se obţin în R. P. Polonă prin trei procedee distincte: pe bază de amoniac sintetic, pe bază de cianamidă de calciu şi pe bază de sulfat de amoniu, care rezultă ca produs secundar la cocserii. În anul 1960, 19% din azotul total fixat a provenit din sulfat de amoniu şi din cianamidă de calciu, iar restul din amoniac sintetic. Prin mărirea substanţială a producţiei de amoniac sintetic a devenit posibilă satisfacerea aproape completă a cerinţelor agriculturii în îngrăşăminte cu azot.

Drept materie primă pentru fabricarea amoniacului, respectiv pentru obţinerea hidrogenului necesar acestei sinteze, se întrebuinţează, pe lîngă cantităţi mici de gaz metan şi gaze de cocserie, mai ales cocs. Avînd în vedere lipsa de cocs şi faptul că R. P. Polonă va primi din U.R.S.S., în viitorul apropiat, cantităţi importante de gaz metan, uzinele noi proiectate vor abandona folosirea cocsului şi vor întrebuinţa gaz metan, gaze de cocserie şi gaze de cracare, în măsura disponibilităţilor.

Gazele de sinteză se obţin actualmente după următoarele metode: cocsul se gazeifică în generatoare de tip Bamag-Kerpely-Marischka şi Biprochen, de fabricaţie poloneză. Generatoarele au o capacitate medie de 20—40 t/zi NH_3. Cocsul folosit are un conţinut de 72—76% carbon şi o granulaţie de 20—40 mm. Recent a fost introdusă gazeificarea continuă a cocsului prin suflare de oxigen şi de abur.

Gazele de cocserie vor fi prelucrate după metoda de separare la temperatură joasă. Fracţiunea azot-hidrogen se va întrebuinţa la sinteza amoniacului, iar fracţiunea de etilenă va trece la fabricarea polietilenei şi a etilbenzenului.

Cracarea metanului cu abur va fi efectuată în cuptoare tubulare cu o capacitate de 6 200 Nm^3/zi. Se mai prevede obţinerea gazelor de sinteză prin oxidarea parţială a gazului metan, cu obţinerea concomitentă a acetilenei.

Desulfurarea gazelor se efectuează fie cu cărbune activ, fie cu ajutorul unei soluţii de carbonat de sodiu 3%, fie după metoda Thylox (cu o soluţie alcalină de tioarsenat de sodiu sau de amoniu). Oxidul de carbon se elimină prin spălare cu săruri de cupru, la o presiune de 120 at sau după alte metode.

Sinteza amoniacului are loc în cuptoare de tip NEC, sau NEC modificate, cu înălţimea de 12 m şi diametrul de 760 mm.

Oxidarea amoniacului la acid azotic se face fie la presiunea atmosferică, fie sub presiune. O nouă fabrică de acid azotic va funcţiona la presiune mijlocie (ardere şi absorbţie la 4 at).

La prelucrarea amoniacului în îngrăşăminte cu azot, azotatul de amoniu se obţine în coloane de neutralizare de tip Hobler, sau în coloane de tip Uhde.

Granularea nitrocalcarului se realizează actualmente la uzinele din Tarnow şi Chorzow după metoda cu melc, iar la Kedzierzin — într-o instalaţie cu turn. Azotatul de amoniu se granulează exclusiv în instalaţii-turn.

Cianamida de calciu se obţine în cuptoare Caro-Frank, avînd o capacitate de 1,5 t. Cu toate că azotul din cianamida de calciu este mai scump decît cel obţinut din amoniac, fabricaţia acestui compus va fi menţinută, pe de o parte, din cauza efectului său specific de ierbicid selectiv şi, pe de altă parte, deoarece el serveşte şi la fabricarea diciandiamidei, melaminei şi a tioureei.

În R. P. Polonă se fabrică actualmente următoarele îngrăşăminte cu azot: calc-amon-salpetru cu 20,5 şi 25% N, azotat de amoniu cu 34% N, azotat de calciu cu 15,5% N, azotat de sodiu cu 15,5% N, uree cu 46% N, cianamida de calciu cu 20,5% N, îngrăşământ lichid cu 20,5% N, sulfat de amoniu cu 21% N, clorură de calciu-amoniu etc.

Se prevede mărirea esenţială a fabricării ureei într-un viitor apropiat.

Avînd în vedere necesităţile agriculturii, s-a elaborat un plan de dezvoltare a industriei de îngrăşăminte cu azot pentru anii 1961—1965. Conform acestui plan, producţia de cianamidă de calciu rămîne neschimbată; producţia de sulfat de amoniu creşte neînsemnat, deoarece cocseriile vor fi dezvoltate într-o măsură mică. Capacitatea fabricilor de amoniac existente va fi considerabil mărită, astfel încît producţia totală a celor patru fabrici va atinge în anul 1964 cifra de 2 100 t/zi NH_3. În anii 1960—1961 s-au întrebuinţat în medie 13,4 kg N_2/ha. Pentru anul 1980 se prevede o mărire treptată şi continuă pînă la 49 kg N_2/ha.

Un nou izotop radioactiv

Recent s-a obţinut în laboratoarele de la Universitatea din Helsinki un nou izotop al mercurului ^{200}Hg, prin dezintegrarea α a izotopului ^{210}Pb. Perioada de înjumătăţire a acestui izotop este de 7,5 min.

Al VI-lea Congres mondial de petrol

Al VI-lea Congres mondial de petrol va avea loc în R. F. Germană, la Frankfurt pe Main, între 19 şi 26.VI.1963.

Obiectivele congresului sînt de a da posibilitatea persoanelor care se ocupă cu cercetările ştiinţifice şi tehnice din industria de petrol să discute cu oamenii de specialitate din întreaga lume şi să facă un schimb de păreri cu privire la tehnica cea mai înaltă în industria de petrol şi gaze.

În vederea participării ţării noastre la acest congres s-a format o comisie compusă din reprezentanţi ai Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, Comitetului Geologic, Comitetului de Stat al Planificării, Comitetului de Stat pentru Tehnica Nouă şi ai Institutului de petrol, gaze şi geologie.

Se apreciază că la cel de-al VI-lea Congres mondial de petrol vor lua parte peste 6 000 de participanţi.

De curînd a fost pusă în funcţiune o nouă uzină de melamină avînd o capacitate de 3 000 t/an. Investiţia totală este de 450 000 ruble noi, ceea ce reprezintă o investiţie specifică de 150 ruble noi/t.

Pentru obţinerea etilenei şi acetilenei a fost pusă în funcţiune o instalaţie pe baza procedeului oxidării parţiale. Instalaţia are o capacitate de 25 t/zi acetilenă şi 50 t/zi etilenă şi furnizează acetilenă şi etilenă cu puritatea de 99,9%. Extracţia etilenei din gazele reziduale se realizează cu ajutorul procedeului Linde.

În R. P. Ungară s-a pus la punct un nou procedeu de condiţionare a azotatului de amoniu. Acesta constă în încălzirea la 155—160 °C a unui amestec de azotat de amoniu avînd o umiditate de 1,5% şi 0,4 g/kg aciditate liberă, cu dolomită fin pulverizată. Prin acest procedeu se obţine un azotat de amoniu nehigroscopic, cu un conţinut de 25% N.

★

Înlocuirea catozilor din oţeluri speciale cu catozi din metale refractare în celulele electrolitice pentru fabricarea aluminiului permite o creştere a randamentului de curent şi deci o reducere a consumului de energie electrică la obţinerea metalului. Aceste modificări duc la reducerea cheltuielilor de fabricaţie a aluminiului cu 15%. Procedeul a început să fie utilizat în două uzine din străinătate.

Tetraborura de siliciu se prezintă sub forma unei pulberi cristalizate, negre, avînd mărimea cristalelor de circa 74 μ. Acest material, expus vreme îndelungată la temperatura de circa 1 400 °C, în prezenţa aerului, nu a prezentat tendinţe de oxidare. Plăcile confecţionate din tetraborură şi hexaborură de siliciu, încălzite la 1 100 °C, au putut fi răcite prin cufundare directă în apă rece fără să prezinte nici cea mai mică tendinţă de fisurare, fapt care permite utilizarea acestui nou produs ca material refractar, înlocuitor al carburii şi nitrurii de bor. Întrucît la temperatura de 1 200 °C tetraborura de siliciu se disociază formînd hexaborură de siliciu, tetraborura care se obţine în mod uzual conţine uşoare urme de hexaborură (0,1—0,15%). Tetraborura de siliciu poate fi folosită şi ca material de ecranare la reactoarele nucleare, precum şi ca absorbant de neutroni.

DOCUMENTARE

Clorurarea monazitei

S-au efectuat încercări de valorificare a nisipului monazitic nemăcinat, prin clorurare cu clor gazos, într-un cuptor electric tubular, orizontal, la 700—750°C; 98% din toriul prezent în monazită a fost transformat în clorură de toriu, de o puritate de 99,2%. Clorurarea are loc în prezenţă de cărbune în proporţia nisip: cărbune de 5: 1, timp de 4 ore. Recuperarea clorurii de toriu se face prin condensare. 06—1—025

Un nou pigment galben anorganic

Noul pigment, denumit galben de titan-nichel, se obţine prin amestecarea unei paste apoase de bioxid de titan cu o soluţie de săruri de nichel şi de antimoniu şi calcinarea amestecului la 1 000°C. Pigmentul obţinut după calcinare se amestecă din nou cu apă pînă la formarea unei paste, care apoi se macină în stare umedă într-o moară cu bile nemetalice. Suspensia se filtrează, se usucă şi se macină din nou pînă la finețea dorită.

Pigmentul galben rezultat nu este un simplu amestec de oxizi ai celor trei metale, ci o combinaţie care se formează la temperatură înaltă.

Galbenul de titan-nichel este rezistent la lumină, acizi, alcalii şi intemperii. El este complet insolubil în apă şi în dizolvanţii organici şi poate fi încălzit la temperatura de 500°C fără nici o schimbare. 06—1—026

O nouă metodă de obţinere a cristalelor de corund

Din soluţia de oxid de aluminiu în fluorură de plumb topită se pot obţine cristale de corund suficient de pur. Pentru obţinerea topiturii se întrebuinţează creuzete de platină. La răcire lentă se formează plăci hexagonale de corund avînd diametrul de 3 cm şi înălţimea de 1 cm. Cristalele pot fi colorate cu diferiţi oxizi. Ele sînt bine dezvoltate şi lipsite de tensiune interioară. 06—1—027

Reducerea catalitică a gazelor reziduale de la fabricile de acid azotic

Gazele reziduale provenite de la fabricile de acid azotic sînt alcătuite din 0,3—0,5% bioxid de azot, 2—4% oxigen şi azot; ele nu pot fi lăsate în aer din cauza toxicităţii bioxidului de azot. Ele se amestecă cu un gaz combustibil, de exemplu hidrogen, metan, gaze de cocserie sau oxid de carbon, şi se ard în prezenţa unui catalizator constituit din metale din grupa platinei pe un suport de aluminiu. Reacţia este exotermă. Cînd se utilizează metan drept combustibil, se formează bioxid de carbon, apă şi azot. Gazele reziduale se preîncălzesc înaintea reducerii, în schimbătoare de căldură. Gazele purificate conţin numai 5—50 ml NO_3/m^3. Catalizatorul îşi menţine activitatea timp de peste un an. 06—1—028

Folosirea sulfului drept combustibil la valorificarea sulfatului de fier

La decaparea fierului şi la fabricarea bioxidului de titan rezultă cantităţi mari de sulfat de fier ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ca deşeu. Pentru valorificarea lui s-a pus la punct un nou procedeu. În acest scop se arde într-un cuptor cu etaje sulf topit, cu o cantitate de aer suficientă pentru obţinerea gazelor cu o temperatură de aproximativ 1 600°C. Acestea se introduc în etajul inferior al cuptorului de descompunere a sulfatului de fier. Concomitent se adaugă în etajele superioare, în mers continuu, sulf topit, pentru reducerea trioxidului de sulf, care se formează la descompunerea sulfatului de fier, precum şi pentru mărirea concentraţiei în bioxid de sulf a gazelor. Gazele rezultate au un conţinut de 28—30% SO_2.

Folosirea în această operaţie a sulfului drept combustibil în locul prafului de cărbune brun este foarte avantajoasă; producţia de SO_2 total creşte de trei ori, iar cheltuielile de fabricaţie scad concomitent.

O instalaţie avînd o capacitate de prelucrare de 180 000 t/an sulfat de fier este actualmente în funcţiune, producînd anual 58 000 t acid sulfuric 96% şi 52 000 t oxid de fier cu un conţinut de 62—63% Fe. 06—1—029

Eliminarea stronţiului, samariului şi a cesiului din deşeurile nucleare prin separare cu ajutorul spumei

Metoda de separare cu ajutorul spumei a fost extinsă la tehnologia separării stronţiului, samariului şi cesiului din deşeuri nucleare. Agenţii de spumare cei mai selectivi pentru stronţiu şi samariu au fost acizii amino-policarboxilici, iar pentru îmbogăţirea cesiului în spumă s-a întrebuinţat o compoziţie din acizi amino-policarboxilici şi tetrafenil-bor. S-a lucrat cu soluţii 10^{-5} molare. S-a stabilit că echilibrul de adsorbţie pe suprafaţă depinde de agentul de spumare, de concentraţia acestuia, de *p*H-ul soluţiei, de temperatură şi de prezenţa şi concentraţia unor săruri adjuvante, ca de exemplu $NaNO_3$.

S-au efectuat încercări de separare în coloane experimentale cu spumă în contracurent şi s-au studiat parametrii operaţiei, ca, de exemplu, dimensiunile coloanei, viteza de scurgere, variaţia temperaturii, dimensiunile bulelor din spumă etc. S-a stabilit că trei factori principali sînt determinanţi pentru o separare satisfăcătoare, şi anume: coeficientul de echilibru al repartiţiei, proporţia suprafeţei generate prin spumă, faţă de faza lichidă şi înălţimea stratului de spumă. 06—1—030

Obţinerea pe cale oxidativă a clorului din acid clorhidric

Din cauza creşterii necesarului de clor în industria chimică şi deoarece cerinţele de clor depăşesc necesarul de hidroxid de sodiu, obţinerea clorului din acid clorhidric care rezultă la clorurarea compuşilor organici a devenit o problemă importantă. Există următoarele procedee industriale de obţinere a clorului din acid clorhidric:

— Metoda Deacon, la care acidul clorhidric se oxidează cu oxigenul din aer cu ajutorul unui catalizator de oxid de cupru. Rentabilitatea procedeului este scăzută din cauza volatilităţii catalizatorului şi a conversiei reduse (40%).

— Procedeul IFP, la care drept agent de oxidare se întrebuinţează un amestec din acid sulfuric şi acid azotic. Şi aici conversia redusă influenţează în mod nefavorabil rentabilitatea metodei.

Recent a fost pus la punct un procedeu Deacon modificat. Avînd în vedere că reacţia chimică:

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2\,H_2O$$

se deplasează spre stînga la creşterea temperaturii, este nevoie de un catalizator suficient de activ la temperatură relativ redusă, cînd, de altfel, nici nu mai trebuie pusă problema volatilităţii catalizatorului. Noul catalizator constă din clorură cuprică în amestec cu cloruri ale metalelor rare şi cu o clorură a unui metal alcalin. Catalizatorul este aplicat pe un suport poros şi are un punct de topire sub temperatura de reacţie. Oxidarea se efectuează la 300—400°C, în pat fluidizat, cu aer. Conversia este de aproximativ 75%. Acidul clorhidric nu trebuie să fie uscat; un conţinut de 10% apă micşorează conversia cu numai 2%. 06—1—031

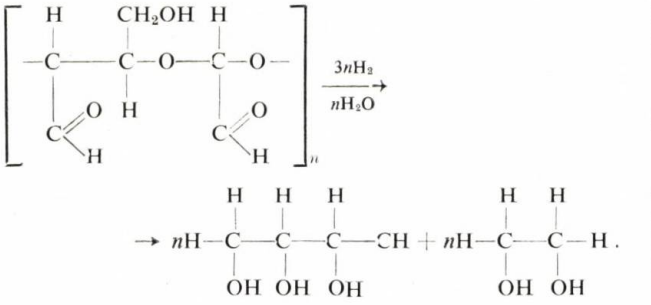
Extracția hidrocarburilor aromatice cu ajutorul carbonatului de propilenă

Hidrocarburile aromatice inferioare pot fi extrase în amestec cu hidrocarburi parafinice și naftenice, la temperatura camerei, cu ajutorul carbonatului de propilenă. Această metodă este adecvată pentru obținerea hidrocarburilor C_6-C_8 și dă rezultate mai bune decît extracția cu ajutorul dietilenglicolului.

06-2-027

Obținerea eritrolului și a etilenglicolului din dialdehidă-amidon

Prin hidrogenarea și hidroliza consecutivă a dialdehidei amidonului s-au obținut eritrol și etilenglicol conform reacției:



Hidrogenarea are loc în prezență de catalizator de nichel pe un suport de diatomită, la 200°C și la presiunea de 135 at.

06-2-030

Obținerea unor hidrocarburi benzenice substituite din hidrocarburi acetilenice

S-au obținut prin trimerizare ciclizantă hidrocarburi benzenice substituite din hidrocarburi acetilenice, cu ajutorul catalizatorilor de tip Ziegler. Reacția are loc în mediu de dizolvant organic, de obicei în *n*-heptan, la temperaturi de 20–40°C, conform schemei:

Din acetilenă s-a obținut benzen cu un randament de 49%; din butină — hexametilbenzen cu un randament de 80% și din hexină — hexaetilbenzen. Ca produse secundare se formează polimeri superiori.

06-2-031

Rafinarea naftalinei din gudroane de huilă prin hidrogenare

Naftalina brută, obținută din gudroane de huilă, poate fi rafinată prin hidrogenare catalitică cu ajutorul molibdatului de cobalt pe un suport de alumină. Reacția are loc la 490°C, la presiune moderată și la un timp de contact de 5 s. În urma hidrogenării și după distilare se obține o naftalină cu p.t. = = 79,2°C, cu un conținut în sulf de 14 p.p.m. și 0,06% compuși bazici, fără nici o urmă de acizi.

06-2-032

O nouă metodă de obținere a sulfurii de carbon

Gaze cu un conținut de hidrogen sulfurat sînt prelucrate într-un pat fluidizat format din cărbune fin pulverizat, sau din carbură de siliciu, la 1 200–1 600°C. Încălzirea reactorului are loc cu ajutorul electrozilor de cărbune, alimentați cu curent alternativ sau continuu. Gazele ieșite din reactor, care conțin sulfură de carbon, se prelucrează mai departe, în mod obișnuit, în vederea obținerii produsului pur.

06-2-033

Îngrășămînt sintetic de tip nou

A fost pus în circulație un nou tip de îngrășămînt sintetic, care conține sărurile anorganice necesare plantelor legate de o rășină schimbătoare de ioni. Rășina se introduce în pămînt înainte de sădirea plantelor. Acestea au astfel la dispoziție, în întreaga perioadă de creștere, sărurile nutritive care nu pot fi spălate din sol, nici chiar în cazul unei irigări excesive. Rășina constă dintr-un amestec de cationiți și anioniți.

Noul îngrășămînt sintetic prezintă avantajele că nu necesită o adăugare repetată, plantele nu pot fi vătămate printr-un exces de îngrășămînt și face posibilă irigarea automată, mai economică.

Mecanismul de acțiune a acestui tip de îngrășămînt nu este încă exact cunoscut; se crede însă că rășina eliberează sărurile nutritive atunci cînd vine în contact cu rădăcina plantelor.

06-6-010

Un nou antibiotic fungicid

Din trei tulpini diferite de streptomicete s-a izolat un nou antibiotic fungicid, denumit Venturicidina. Aceasta este o substanță albă, cu p.t. = 142–143°C, solubilă în butanol, acetat de etil etc. și cu reacție neutră. Formula ei chimică brută aproximativă este C_{42} $H_{71}O_{12}N$.

Compusul pur a fost obținut din mediul de cultură prin extracție cu dizolvanți organici, cristalizare și purificare cromatografică.

Venturicidina este un fungicid fără nici un efect bacteriostatic; în concentrații de 0,01–40 μg/ml este foarte eficace contra unei serii întregi de ciuperci fitopatogene, în special contra speciilor *Venturia inaequalis* și *norcardia*.

Nu s-a putut constata pînă în prezent nici o toxicitate asupra mamiferelor.

06-0-011

Un nou ierbicid selectiv pentru culturi de roșii

A fost încercat practic cu rezultate foarte bune un nou ierbicid selectiv, care poate fi folosit la plivirea chimică a culturilor de roșii. Noul produs a fost denumit Solan și este, din punct de vedere chimic, *N*-(3-clor-4-metilfenil)-2-metil-pentanamidă.

Hexakis-(1-aziridinil)-fosfonitrilul, denumit Apholate, are un efect de sterilizare asupra insectelor de ambele sexe, ceea ce cauzează dispariția lor completă. Pe baza încercărilor efectuate pînă în prezent, se pare că acest insecticid nu este toxic pentru mamifere.

06-6-012

Determinarea umidității în nitrocalcar cu un conținut în acid boric

Recent a fost pus în circulație un nitrocalcar cu un conținut de aproximativ 3% acid boric, pentru solurile sărace în bor, în vederea prevenirii bolilor plantelor (în special a sfeclei de zahăr) cauzate de lipsa acestui microelement.

Determinarea umidității în aceste îngrășăminte, după metoda convențională, de exemplu prin uscare la 100°C sau prin antrenare cu xilen, nu este posibilă, deoarece acidul ortoboric, H_3BO_3, trece prin scindare de apă în acid meta-boric, HBO_2, și astfel rezultă cantități mai mari de apă. Nici metoda de determinare după K. Fischer nu este practicabilă, deoarece acidul boric formează un ester cu metanolul folosit la titrare.

Cercetările au arătat că determinarea umidității în acest îngrășămînt poate fi efectuată cu o exactitate mulțumitoare cu ajutorul metodei măsurării constantei dielectrice a probelor pulverizate, prin imersie în benzen tehnic saturat cu apă. Benzenul poate fi refolosit după filtrare. Determinarea durează 5–7 min.

Metoda poate fi folosită, de asemenea, la determinarea apei în uree granulată, tehnică, folosită ca îngrășămînt.

0-66-013

informații economice

U. R. S. S.

Uniunea Sovietică se numără printre cele mai mari țări producătoare de azbest din lume. Producția actuală de azbest a U.R.S.S. reprezintă aproximativ 30% din totalul producției realizate pe plan mondial.

O dată cu creșterea producției de azbest, Uniunea Sovietică a devenit și unul dintre principalii exportatori pe plan mondial. În cele ce urmează se prezintă date asupra exportului de azbest din U.R.S.S. în anii 1957—1959.

Anii	1957	1958	1959
Total export (t)	103 400	117 500	128 600

Din totalul exporturilor, cel în țările socialiste reprezintă 34%, iar restul îl reprezintă cel în țările capitaliste din Europa: Franța, R. F. Germană, Belgia și Olanda.

★

Conform datelor comunicate de către Direcția Centrală de Statistică a Uniunii Sovietice, producția industrială din anul 1960 a înregistrat o creștere de peste 10% față de anul 1959. În cadrul dezvoltării industriei grele, care în aceeași perioadă a crescut cu 11%, un loc important revine industriei chimice. În cele ce urmează sînt prezentate realizările industriei chimice din Uniunea Sovietică pe anii 1959 și 1960 la o serie de sortimente mai importante:

Sortimente	U M	1959	1960
Acid sulfuric	mii t	5 100	5 400
Îngrășăminte (marfă)	mii t	12 900	13 800
Fibre chimice	mii t	179	211
Anvelope auto	mil. buc.	15,5	17,2
Utilaje pentru industria chimică	mil. ruble noi	170,0	224,0

Creșteri importante s-au realizat îndeosebi în industria fibrelor chimice (18% față de 1959) și a utilajelor pentru industria chimică (29% față de anul 1959).

★

O dată cu creșterea rapidă a producției de gaze naturale din U.R.S.S., care a atins 47 miliarde m^3 în anul 1960, se extinde și folosirea lor drept materie primă în industria chimică.

Din producția totală de gaze naturale s-a folosit drept materie primă în industria chimică, în anul 1958, un procent de 1,2%, procent care a crescut în 1960 la 4,2%.

★

În prima jumătate a anului 1961, producția de petrol a Uniunii Sovietice a atins 80 milioane t, întrecînd pe aceea a Venezuelei, care, pe primele șase luni ale anului 1961, a reprezentat numai 75 milioane t.

Astfel U.R.S.S. se află în prezent pe locul al doilea în lume în ceea ce privește extracția de țiței, ceea ce reprezintă circa 15% din totalul țițeiului extras pe plan mondial.

R. S. CEHOSLOVACĂ

În Republica Socialistă Cehoslovacă a fost realizat un nou procedeu pentru amonizarea superfosfatului.

Procedeul utilizează tehnica stratului fluidizat, ceea ce permite evitarea următoarelor inconveniente care apar în produsele realizate după alte procedee:

— prinderea în masă;
— posibilitatea de floculare;
— aciditatea ridicată.

Principiul metodei este următorul: superfosfatul este fluidizat cu ajutorul unui curent de amoniac și de aer. Viteza de absorbție a amoniacului gazos în stratul de superfosfat este considerabil mai mare decît aceea realizată în cazul procedeelor aplicate pînă în prezent. Avantajul economic al procedeului îl constituie în primul rînd costurile mai scăzute necesare construcției și exploatării aparatelor de reacție.

★

Producția îngrășămintelor cu azot a atins în anul 1960 cantitatea de 139 450 t N, ceea ce reprezintă o creștere de 4,9% față de anul 1959.

La sfîrșitul anului 1965 se prevede o producție de 292 000 t N, avînd următoarea structură:

48% azotat de amoniu;
20% sulfat de amoniu;
32% diverse îngrășăminte cu azot.

Pentru anii următori se prevede folosirea gazelor naturale drept sursă de materie primă îndeosebi pentru azotatul de amoniu, uree și îngrășăminte mixte.

★

Conform datelor statistice oficiale publicate în R. S. Cehoslovacă, producția chimică a înregistrat creșteri considerabile. O atenție deosebită se dă industriei de îngrășăminte chimice, precum și dezvoltării producției de utilaje pentru industria chimică. În cele ce urmează se prezintă realizările din anii 1959 și 1960 pentru cîteva produse chimice:

Produse chimice	U/M	1959	1960
Acid sulfuric	mii t	513,0	553,0
Îngrășăminte cu azot (N)	mii t	133,0	140,0
Îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5)	mii t	155,0	147,0
Utilaje pentru industria chimică	milioane coroane	608	794

R. P. POLONĂ

Pentru anii următori se prevede o puternică dezvoltare a industriei de fibre sintetice. Astfel, pînă în anul 1965, producția de fire și fibre poliesterice (denumite Elana) va atinge 7 000 t/an.

Producția de fibre poliacrilice (denumite Anilana) va crește pînă în anul 1965 la 10 000 t/an. O nouă uzină care va produce fibre acrilice se află în construcție în localitatea Lodz.

În același interval de timp se prevede și o mărire apreciabilă a producției de fibre poliamidice (denumite Steelon). Numai la uzina de fibre chimice din Gorzow se va fabrica în 1965 o cantitate de 12 000 t fire și fibre poliamidice.

Producția de îngrășăminte cu azot s-a ridicat în anul 1960 la 270 000 t îngrășăminte exprimate în azot 100%. În viitor se prevede creșterea producției la 454 000 t N în 1965 și la 810 000 t N în anul 1970. În cadrul dezvoltării acestei industrii se acordă o atenție deosebită producției de uree, pentru care numai în cincinalul actual se vor construi cinci noi uzine.

★

Producția chimică din R.P. Polonă a realizat succese importante în cursul anului 1960. Creșteri deosebite se înregistrează în producția cauciucului sintetic, antidăunătorilor, clorurii de polivinil și produselor farmaceutice.

Datele asupra producției chimice în anii 1959 și 1960 sînt următoarele:

Produse	U/M	1959	1960
Acid sulfuric (100%)	mii t	610,5	684,8
Sodă caustică (96%)	mii t	158,6	172,5
Sodă calcinată (98%)	mii t	456,5	528,5
Îngrășăminte cu azot (N)	mii t	255,7	270,2
Îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5)	mii t	173,8	207,0
Antidăunători	milioane zloți	194,9	398,9
Cauciuc sintetic	mii t	5,0	20,0
Fibre chimice	mii t	65,5	74,2
Clorură de polivinil	mii t	7.5	13,4
Produse farmaceutice	milioane zloți	2 402,8	3 140,6
Aluminiu	mii t	22,8	26,0
Zinc	mii t	168,1	175,5
Celuloză	mii t	259,3	291,4

★

Producția de lacuri și vopsele din R. P. Polonă a înregistrat în ultimii ani o creștere rapidă, și anume:

Anul	*Producția* (t)
1950	22 200
1955	48 400
1960	92 500

O dată cu dezvoltarea industriei de polimeri a crescut și procentul de rășini sintetice folosite în industria de lacuri și vopsele. Acest procent a atins în anul 1960 aproximativ 38% și urmează să crească pînă în anul 1965 la 50%.

Producția anului 1960 a avut următoarea structură:

42 500 t lacuri și vopsele pe bază de ulei;
15 600 t nitrolacuri;
34 400 t lacuri și vopsele pe bază de rășini sintetice.

Pentru anul 1965 se prevede dublarea producției din anul 1960, ajungîndu-se la o cantitate de 181 000 t lacuri și vopsele. Creșteri importante se vor înregistra la lacurile pe bază de clorură de polivinil, poliesteri, rășini epoxi, siliconi și acrilați, precum și la vopselele pe bază de emulsie de acetat de polivinil.

RECENZII

« Studii şi cercetări — ştiinţe chimice » nr. 1—2/1961

Academia R.P.R. Baza de cercetări ştiinţifice Timişoara

Revista « Studii şi cercetări — ştiinţe chimice » nr. 1—2/1961, editată de Baza de cercetări ştiinţifice Timişoara a Academiei R.P.R., cuprinde următoarele lucrări:

Pe baza unui studiu fotocolorimetric asupra variaţiei intensităţii culorii compuşilor acidului antranil-*N*, *N*-diacetic (A.N.D.A.), ai lantanului, cadmiului, zincului, manganului şi plumbului, compuşi sintetizaţi din azotaţii metalelor respective, C. Drăgulescu şi colaboratorii determină constantele de instabilitate ale lantanului, cadmiului, zincului, manganului şi plumbului.

În cadrul ciclului « Sinteze de coloranţi din seria 1,4-benzochinonică », I. Reichel şi A. Balint publică comunicarea: « Despre coloranţii ditiazinici formaţi prin ciclizarea sulfurizantă a cloranilului diarilaminat cu acid I ».

Studiind spectrele de absorbţie ale unor coloranţi benzidinici asimetrici şi simetrici, I. Reichel şi R. Pelea ajung la concluzia că legătura difenilică centrală scindează molecula respectivă din punct de vedere spectral în două fragmente marginale, care se comportă în mare măsură independent, iar disulfonarea legăturilor difenilice în poziţiile 2,2 duce la accentuarea efectului separator al acestei componente centrale.

G. Ostrogovich şi E. Catalina semnează articolul « Sinteze de noi acil-biureţi corespunzători cîtorva termeni inferiori din seria $C_nH_{2n+1}COCl$ ». G. Ostrogovich şi colaboratorii comunică, de asemenea, date privind mecanismul formării biuretului, triuretului şi acidului cianuric la termoliza ureei ca atare şi în prezenţa unor agenţi acizi.

Sintetizînd o serie de noi hidrazide substituite prin condensare cu oxazone, M. Vanghelovici şi C. Demetrescu studiază acţiunea tuberculostatică a acestor derivaţi. Unii dintre aceşti produşi, ca, de exemplu, izonicotinil-hidrazida acidului α-benzoilamino-*p*-dimetilaminocinamic, sînt la fel de activi ca şi marsilidul şi au aproape aceeaşi acţiune ca şi remifonul.

Continuînd cercetările în seria oxazonelor, N. Vanghelovici şi colaboratorii publică, de asemenea, nota VIII: « Obţinerea unor noi hidrazide substituite prin deshidratarea ciclului oxazolonic ». Lucrînd în domeniul sintezei de noi medicamente cu acţiune spasmolitică, M. Vanghelovici şi C. Dumitrescu obţin o serie de hidrazide substituite, cu structura generală: *R*.CONH . NH . CH_2 . CH_2 . *R'*, în care *R* reprezintă benzil, difenil, stiril, difenil-oximetil; *R'* — dietilamino, piperidil şi morfolil, precum şi derivaţii corespunzători ai *p*-dimetilaminobenzaldehidei, prin condensarea acesteia cu hidrazida difenil-acetică, respectiv cinamidă.

În ciclul « Alchil-fenoli pentru răşini sintetice solubile în ulei », I. Nanu şi I. Manoviciu semnează comunicarea « Alchilarea fenolului cu alcool ciclohexilic tehnic ».

I. Dick şi C. Drugărin descriu o metodă rapidă pentru dozarea gravimetrică a taliului sub formă de 5-nitrobarbiturat de taliu. Analiza se poate efectua fie în mediu apos, fie în mediu de solvenţi organici. De asemenea, este propusă o metodă de dozare a taliului sub formă de TlCl.

Revista publică cîteva noi metode analitice. Astfel, C. Drăgulescu comunică « Dozarea colorimetrică a rivanolului cu hipoclorit de sodiu », Şt. Ilca publică « Micrometodă pentru dozarea colesterinei serice » şi « Metodă pentru dozarea pigmenţilor biliari în urină ».

Pe baza datelor experimentale, Gr. Pop comunică obţinerea unui catalizator care realizează conversia amestecului de xileni la anhidridă ftalică şi maleică, cu randamente aplicabile industrial şi de trei ori mai mari decît cele descrise în literatură. Catalizatorul folosit este un amestec echimolecular de oxizi de forma V_2O_5 . MO_3, M = Mo, W, U. Autorul aplică metoda sa şi la reacţia de oxidare catalitică în fază de vapori a benzenului. Deosebit de importantă este aplicarea acestui catalizator pe suport de Al_2O_3 pentru sinteza directă a nitrililor prin aminoliza catalitică a grupărilor metalice ale unor hidrocarburi aromatice şi olefinice în absenţa oxigenului.

P. L. Mureşanu, N. Vîlceanu şi C. Petrescu publică comunicarea « Contribuţii la cunoaşterea însuşirilor fizico-chimice ale acizilor humici la solurile din vestul ţării ».

Cercetînd pămînturile bentonitice din regiunile Banat şi Hunedoara, E. Laţiu şi colaboratorii ajung la concluzia că în general aceste pămînturi, din punctul de vedere al proprietăţilor, sînt direct comparabile cu argilele bentonitice aflate într-un stadiu avansat sau complet de bentonitizare.

R. G. Breene, jr.: **The Shift and Shape of Spectral Lines.** (Asupra deplasării şi conturului liniilor spectrale). *Pergamonn Press, 1961.*

Problema conturului şi deplasării liniilor spectrale a căpătat în ultima vreme o deosebită importanţă, cu toate că ea a fost abordată cu aproape trei sferturi de secol în urmă. În prezent, numeroasele experienţe cu rachete şi sateliţi artificiali au ridicat multiple probleme, între care şi cea a comportării lor la temperaturile ridicate la care ajung datorită reintrării în straturile mai dense ale atmosferei terestre. Cu această ocazie a fost necesar să fie determinate o sumă de date, ca temperatura, densitatea etc. Aşa se explică interesul sporit al cercetătorilor din domeniul astrofizicii şi astronauticii pentru problema conturului şi deplasării liniilor spectrale.

Lucrarea lui R. G. Breene, jr.: « The Shift and Shape of Spectral Lines » este consacrată acestei probleme, ale cărei începuturi se situează în 1888, an în care lordul Rayleigh a publicat o lucrare în care discută efectul pe care îl are mişcarea moleculelor asupra radiaţiei emise de acesta. Şase ani mai tîrziu, în 1895, Michelson a studiat pe larg problema, selecţionînd, din şase cauze posibile ale lărgirii liniilor spectrale, următoarele două: efectul Doppler, care depinde de temperatura masei de gaz, şi efectul ciocnirilor dintre molecule, care depinde de densitatea acestora.

În lucrare se face o expunere clară a principalelor contribuţii aduse în această problemă, prezentînd la început cele două teorii-limită pentru toate tipurile de lărgire a liniilor spectrale, teoria întreruperilor şi teoria statistică. Sînt studiate apoi unele cazuri speciale, ca, de exemplu, lărgirea datorită rezonanţei şi cea moleculară, apărută în urma interacţiunii. Este prezentată pe larg lărgirea liniilor spectrale în urma efectului Stark, avînd în vedere deosebitul interes pe care-l prezintă în ultimii ani în cercetările plasmei.

Lucrarea are o orientare teoretică şi este însoţită de o bogată bibliografie. Ea constituie una dintre lucrările fundamentale în domeniul spectroscopiei teoretice.

A. P. Tomilov: **Reacţii de substituţie anodică.** *Uspehi himii, vol.* **30**, *nr. 12/1961, p. 1462—1489.* Autorul prezintă un studiu asupra reacţiilor de substituţie anodică. Se examinează mecanismul acestor reacţii, condiţiile de efectuare şi aparatura necesară realizării lor. Se enumeră apoi succint domeniile de utilizare a acestor reacţii, şi anume: halogenări, sulfocianurare şi selenocianurare, alcoxilare, hidroxilare, nitrare, nitrozare, sulfurare, diazotare şi cuplare azoică. În încheiere se prezintă un studiu comparativ asupra reacţiilor de substituţie chimică şi electrochimică.

P. P. Budnikov, R. A. Belicev: **Sistemele cu oxid de beriliu şi utilizarea lor în tehnică.** *Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obşcestva imeni « D. I. Mendeleeva », vol.* **6**, *nr. 6/1961 p. 629—635.* Se enumeră o serie de combinaţii ale oxidului de beriliu cu oxizii altor elemente, care au largi aplicaţii în industria metalurgică, energetica nucleară, tehnica vidului şi în alte ramuri ale ştiinţei şi tehnicii. Se descriu sistemele BeO — Al_2O_3, BeO — Be_2O_3, BeO — CeO_2, BeO — Cr_2O_3, BeO — Cu_2O, BeO — Fe_2O_3, BeO — Ga_2O_3, BeO — MgO, BeO — NiO, BeO — P_2O_5, BeO — SiO_2, BeO — ThO_2, BeO — TiO_2, BeO — ZrO_2, BeO — UO_2, BeO — V_2O_5 etc., precum şi sisteme ternare de tipul BeO — Al_2O_3 — ZrO_2, cvaternare de tipul BeO — Al_2O_3 — Na_2O — SiO_2 şi unele sisteme cvinternare (sticle speciale) de tipul BeO — Al_2O_3 — K_2O — La_2O_3 — SiO_2.

I. V. Tananaev, N. S. Nikolaev, Iu. A. Lukianicev, A. A. Opalovski: **Chimia fluorurilor de uraniu.** *Uspehi himii, vol.* **30**, *nr.* **12/1961**, *p.* **1 490—1 522.** Fluorurile de uraniu constituie materiale importante ale industriei atomo-energetice, ale căror proprietăţi fizico-chimice au fost insuficient studiate pînă în prezent. Autorii prezintă o scurtă trecere în revistă a principalelor fluoruri ale uraniului (trifluorura, tetrafluorura, hexafluorura de uraniu, fluorurile duble şi intermediare

și fluorura de uranil), insistînd asupra proprietăților lor fizice și chimice și asupra reacțiilor principale la care participă aceste combinații, precum și asupra caracteristicilor lor structurale.

L. S. Gheț kin, V. V. Iațuk, V. P. Savraev: **Captarea seleniului elementar și a bioxidului de seleniu din gaze prin metoda condensării.** *Jurnal prikladnoi himii, vol.* **34**, *nr. 12/1961, p. 2609—2613.* Autorii au studiat influența diferiților factori (temperatura, viteza curentului gazos, concentrația substanțelor în faza gazoasă, timpul de retenție în zona de condensare) asupra procesului de captare a seleniului și bioxidului de seleniu din gazele industriale. Se prezintă instalația și condițiile de efectuare a experiențelor. Experiențele au arătat că în intervalul de temperaturi 250—280°C condensează majoritatea seleniului elementar, iar între 150 și 180°C majoritatea bioxidului de seleniu.

M. A. Șpitalnii, A. S. Șpitalnii: **Obținerea poliamidelor solubile în alcool cu ajutorul policondensării interfaciale.** *Jurnal prikladnoi himii, vol.* **34**, *nr. 12/1961, p. 2722—2726.* Lucrarea este consacrată studiului influenței pe care o exercită structura diaminei asupra anumitor proprietăți ale copolimerului în speță asupra solubilității sale în soluții alcoolice. Poliamidele obținute din diamine cu greutate moleculară mare și clorură de adipil, prin metoda policondensării interfaciale, sînt solubile în alcool. Copoliamidele obținute din acizi dicarboxilici și hexametilendiamină prezintă aceeași caracteristică.

B. V. Stoliarov: **Aplicarea metodei spectroscopiei în infraroșu la studiul proceselor de oxidare a compușilor macromoleculari.** *Jurnal prikladnoi himii, vol.* **34**, *nr. 12/1961, p. 2726—2733.* Autorul prezintă principalele aplicații ale spectroscopiei în infraroșu la studiul proceselor de termo- și fotooxidare (îmbătrînire) a compușilor macromoleculari sintetici (cauciucuri și materiale plastice) și la mecanismul acestor procese.

Se arată că metoda spectroscopiei în infraroșu este deosebit de eficace în combinație cu metodele analitice clasice și cele fizice moderne (cromatografie, polarografie, spectre electronice, metoda rezonanței electromagnetice protonice).

M. V. Gorlenko: **Perspectivele de utilizare a antibioticelor.** *Zașcita rastenii ot vreditelei i boleznei, nr. 1/1962, p. 26—29.* Se prezintă o succintă trecere în revistă a celor mai noi tipuri de antibiotice aplicate cu succes de către savanții sovietici în protecția plantelor împotriva diferitelor bacteriaze (acțiunea streptomicinei asupra bacteriilor fitopatogene în culturile de cartofi, morcovi, roșii; utilizarea fitobacteriomicinei și a preparatului nr. 125 în combaterea bacteriazelor la fasole, bumbac, soia). O atenție deosebită se acordă preparatelor pentru combaterea virozelor provocate de ciuperci (nistatina, trihocetina, candicidina, grizeofulvina) în culturile de bumbac, viță de vie, porumb, citrice și legume.

L. N. Kuțeva, L. I. Margulis: **Oxidarea propilenei în acroleină pe catalizatori de vanadiu și molibden.** *Jurnal obscei himii, vol.* **32**, *nr. 1/1962, p. 102.* Se știe că oxizii metalelor din grupele a V-a și a VI-a ale sistemului periodic al lui Mendeleev (MoO_3, WO_3, V_2O_5, UO_3 etc.) pot cataliza reacția de oxidare a unui număr mare de hidrocarburi.

Studiind oxidarea propilenei în acroleină pe catalizatori de V_2O_5, MoO_3 și un amestec format din acești oxizi, autorii au efectuat această reacție la presiune atmosferică și între 275 și 475°C, amestecul inițial de reacție avînd următoarea compoziție: C_3H_6 42% vol., O_2 9% vol, și N_2 49% vol.

La determinarea energiilor de activare a reacțiilor de formare a acroleinei, aldehidelor saturate și bioxidului de carbon prin oxidarea propilenei, autorii au stabilit că un adaos de substanțe acide la V_2O_5 mărește valoarea energiilor de activare a acestor reacții, pe cînd un adaos de cationi ai metalelor alcaline (K^+, Na^+) scade aceste valori.

A. D. Stepuhovici, E. A. Rafikov, A. L. Bortniciuk: **Influența platinei coloidale asupra cineticii și mecanismului etapei inițiale a polimerizării stirenului în bloc.** *Visokomolekulearnie soedinenia, vol.* **4**, *nr. 1/1962, p. 85—90.* Influența platinei coloidale asupra cineticii și mecanismului de polimerizare a stirenului în bloc a fost studiată la diferite temperaturi și concentrații ale acestui metal. În toate cazurile s-a putut constata că platina constituie, sub această formă, un inhibitor eficace al procesului de polimerizare a stirenului.

Mecanismul probabil al acestei acțiuni inhibitoare constă în captarea radicalilor polimeri de către particulele metalice coloidale, care formează un fel de perete dispersat în masa soluției. Proprietățile inhibitoare sînt în strînsă legătură cu structura învelișurilor electronice ale atomilor metalului.

K. E. Perepelkin: **Fibre din alcool polivinilic.** *Himiceskaia volokna, nr. 1/1962, p. 39.* În această lucrare, autorul prezintă un studiu de sinteză a obținerii și prelucrării fibrelor de alcool polivinilic, descriind căile de preparare și proprietățile acestui polimer, modul de obținere a fibrelor din alcool polivinilic după cele două metode (cea uscată și cea umedă), prelucrarea termică a fibrelor, structura, prelucrarea chimică și vopsirea acestora etc.

O importanță deosebită se acordă procesului de hidrofobizare a acestor fibre prin tratarea lor cu aldehidă formică și formarea de acetali. Această reacție are loc în prezența acidului sulfuric și a sulfatului de sodiu, care micșorează gradul de gonflare a fibrelor.

V. V. Varghin: **Emailuri pentru acoperirea metalelor.** *Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obșcestva imeni « D. I. Mendeleeva» vol.* **6**, *nr. 6/1961, p. 649—656.* Se prezintă o clasificare a principalelor tipuri de emailuri utilizate pentru acoperirea metalelor (emailuri pentru obiecte metalice de uz casnic, emailuri pentru aluminiu, emailuri pentru protecția aparaturii chimice), compoziții tipice de emailuri pentru protecția suprafețelor metalice și considerații asupra relației dintre componenții emailurilor și proprietățile anticorosive ale acestor materiale.

O. P. Mcedlov-Petrosian, V. I. Babușkin: **Termochimia și termodinamica mineralelor nehidratate și hidratate din ciment.** *Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obșcestva imeni « D. I. Mendeleeva», vol.* **6**, *nr. 6/1961, p. 677—680.* Autorii au studiat cu ajutorul metodelor fizico-chimice două dintre proprietățile principale ale materialelor clincherizate hidratate și nehidratate — caracteristicile termochimice ale compușilor chimici care participă la reacțiile de obținere și de priză a mineralelor din clincherul de ciment și termodinamica interacțiunii lor.

Astfel, au fost calculate căldurile de formare a hidrosilicaților de calciu de tipul $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, $5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$ și $5CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$ din oxizii respectivi și a fost cercetată termodinamica reacțiilor în fază solidă în sistemele $CaO \cdot SiO_2$ și $CaO \cdot Al_2O_3$.

A. S. Penteleev: **Cimenturi cu microdiluanți.** *Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obșcestva imeni « D. I. Mendeleeva», vol.* **6**, *nr. 6/1961, p. 684—688.* Articolul este consacrat studiului comportării cimenturilor care conțin ca microdiluanți diferite substanțe anorganice fin dispersate (nisip cuarțos, calcar, cenușă de termocentrală etc.). Cercetările s-au efectuat asupra sistemului ciment Portland — microdiluant carbonatic (cretă) — apă. Rezultatele studiului arată că cimenturile cu microdiluanți conferă betoanelor plasticitatea necesară la un conținut redus de apă, posedă caracteristici mecanice favorabile și pot fi utilizate cu succes în construcții alături de cimenturile Portland de calitate superioară.

V. K. Skvarcenko, R. I. Levina, R. P. Șibaeva: **Hidrocarburile aromatice. XXII. Dimetilalchilbenzenii. Acizii fumarici în sinteza dien.** *Jurnal obșcei himii, vol.* **32**, *nr. 1/1962, p. 111.* Se descrie sinteza dimetiletil- și dimetilbutilbenzenului prin aromatizarea anhidridelor acizilor tetrahidroftalici corespunzători sub acțiunea pentoxidului de fosfor. Cu această ocazie, autorii au obținut, pentru prima oară, anhidridele acizilor 4,5-dimetil-2-alchiltetrahidroftalici (grupa alchil, etil și butil) din 2,3-dimetilbutadienă-1,3 cu acizii etil- și butilfumaric prin sinteza dien.

Această sinteză a fost realizată prin încălzirea prelungită a reactanților în mediu de anhidridă acetică în refrigerent ascendent.

P. S. Kindiakov, V. V. Safonov: **Extragerea seleniului și telurului din deșeurile uzinelor de acid sulfuric.** *Izvestiia vîsșih ucebnih zavedenii. Țvetnaia metallurghia, nr. 1/1962, p. 107—110.* Se propune o schemă tehnologică pentru prelucrarea deșeurilor (mîluri și prafuri volatile) de la fabricile de acid sulfuric și de celuloză și hîrtie prin metoda clorurării cu clor gazos în soluție de acid clorhidric. Metoda propusă permite recuperarea seleniului cu un randament de 95—96% și a telurului cu circa 90%.

Puritatea seleniului obținut prin procedeul descris este de 99,90—99,98%, putînd fi folosit în producerea redresorilor electrici și într-o serie de alte producții.

B. A. Dogadkin, N. N. Pavlov: **Studiul procesului de vulcanizare în prezența difenil-**

guanidinei. II. Descompunerea termică a difenilguanidinei şi reacţia dintre aceasta şi sulful la temperatura de vulcanizare. *Visokomolekulearnie soedinenia, vol.* **4,** *nr. 1/1962, p. 52—57.* Difenilguanidina (DFG) se foloseşte ca accelerator în procesul de vulcanizare cu sulf, conferind obiectelor de cauciuc o serie de proprietăţi tehnologice foarte importante. Pe baza studiului comportării acestui accelerator în condiţiile de vulcanizare, s-a stabilit că, datorită temperaturii relativ ridicate, DFG se descompune cu formare de amoniac, anilină, tetrafenil - melamină şi trifenildicarbamidă. Prezenţa unor solvenţi cu diferite dipolmomente nu exercită nici o influenţă asupra formării amoniacului în etapa iniţială a reacţiei.

DFG reacţionează în timpul procesului de vulcanizare cu sulful, formînd astfel hidrogen sulfurat şi un amestec complex, care conţine polisulfuri de tipul R-S_x-R.

V. O. Reichfeld, A. G. Ivanova: **Sinteza dietilmetilpolisiloxanilor liniari prin metoda copolimerizării ciclosiloxanilor.** *Visokomolekulearnie soedinenia, vol.* **4,** *nr. 1/1962, p. 30—36.* Efectuînd pentru prima oară sinteza polisiloxanilor liniari cu greutate moleculară mare şi cu un conţinut variabil de unităţi structurale CH_3HSiO, prin copolimerizarea octametilciclotetrasiloxanului (OMCTS) cu tetrametilciclotetrasiloxan (TMCTS) şi pentametilciclotetrasiloxan (PMCTS), autorii au calculat constantele de copolimerizare ale acestor perechi de monomeri.

Printre altele s-a putut stabili că în procedeul de copolimerizare activitatea monomerilor care participă la această reacţie scade în direcţia TMCTS > PMCTS > OMCTS.

B. I. Tehomirov, A. I. Iakubcik, I. A. Klopotova: **Cristalinitatea produşilor de hidrogenare a polibutadienei 1,4-cis.** *Visokomolekulearnie soedinenia, vol.* **4,** *nr. 1/1962, p. 25—29.* Polibutadiena-1,4-cis, supusă procesului de hidrogenare, a fost obţinută cu catalizatorul Ziegler. Polimerul conţinea 6% unităţi structurale 1,2- şi 5% 1,4-trans. Pe bază de analiză cu raze X, autorii au putut pune în evidenţă caracterul cristalin al produşilor de hidrogenare ai acestui polimer, care au avut un grad de nesaturare de circa 70%.

Gradul de cristalinitate, structura sferolitică şi punctul de topire al polibutadienei-1,4-cis hidrogenate creşte cu gradul de hidrogenare.

Brevete

Procedeu de fabricare a dimetiltereftalatului din *p*-xilen

Invenţie R.P.R. 41190

Acidul tereftalic, respectiv esterul său dimetilic, se poate obţine pe scară industrială folosindu-se ca materii prime în special toluenul sau xilenul.

Noul procedeu, realizat de acad. C. D. Neniţescu şi colaboratorii de la Uzina ICECHIM, constă într-o metodă de fabricare a dimetiltereftalatului din *p*-xilen, în două faze, o oxidare şi o esterificare, care înlătură dezavantajele procedeelor mai vechi.

Într-un caz de aplicare a noului procedeu, într-un vas de presiune se introduce un amestec de 130 g *p*-xilen şi 260 g ester *p*-toluic, în care s-au dizolvat 6 g naftenat de cobalt. Se ridică presiunea la 4 at şi se încălzeşte pînă la 150°C, cînd se începe trecerea aerului cu un debit de 180—200 l/h şi se ridică temperatura la 155°C. După circa patru ore, absorbţia scade şi se opreşte admisia aerului. Cînd temperatura din vasul de reacţie a ajuns la 70—80°C, se scade presiunea din vas pînă la presiunea atmosferică. În 3 1/2 — 4 ore se obţin în total 25—30 l oxigen (33—40 g), la barbotarea a circa 800 l aer. În aceste condiţii, conversia este de 25—30%, ceea ce reprezintă o conversie optimă pentru prelucrarea ulterioară a produsului.

În faza a doua, produsul obţinut, care are aspectul unui terci de culoare galben-brună, este trecut într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, unde se tratează cu metanol şi acid sulfuric concentrat. Se fierbe timp de 10 ore pe o baie de apă, apoi se răceşte la temperatura camerei; dimetil-tereftalatul cristalizează. Se filtrează, iar cristalele se spală pe filtru cu metanol rece şi se usucă la aer. Cristalele rezultate sînt albe sau slab gălbuie, cu p.t. 139—140°C; randamentul obţinut este de 85% faţă de *p*-xilenul care a reacţionat.

Filtratul şi metanolul rezultate de la spălare, reunite, se distilă pentru îndepărtarea metanolului; se recuperează circa 70% din alcoolul utilizat.

Reziduul rezultat la distilare se extrage cu xilen şi se spală cu apă pentru îndepărtarea acidului sulfuric. Soluţia obţinută conţinînd ester *p*-toluic, *p*-xilen şi puţin dimetiltereftalat se completează cu cantitatea necesară de *p*-xilen şi se reintroduce la oxidare.

Noul procedeu prezintă următoarele avantaje: decurge într-un număr redus de faze, se evită izolarea produşilor intermediari şi esterificarea acidului tereftalic.

Procedeu de fabricare a 4-clor-2-amino-toluenului

Invenţie R.P.R. 41204

Se cunosc două procedee industriale de obţinere a 4-clor 2-amino-toluenului prin reducerea 4-clor-2-nitro-toluenului cu fier şi acid formic. Ambele procedee necesită o aparatură complicată pentru separarea izomerilor obţinuţi şi mai au dezavantajul că unii izomeri sînt puţin utilizaţi.

Noul procedeu se referă la o metodă care porneşte de la *p*-amino-toluen şi înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute. Conform noului procedeu realizat de ing. H. Sanielevici şi colaboratorii, *p*-amino-toluenul este mai întîi nitrat cu amestec sulfonitric, în condiţii cunoscute, iar diazoderivatul rezultat este trecut prin reacţia Sandmeyer în 4-clor-2-nitro-toluen, care este apoi redus la 4-clor-2-amino-toluen, în condiţii cunoscute.

Într-un exemplu de aplicare a noului procedeu se dizolvă la 40°C 107 g *p*-amino-toluen în 500 g acid sulfuric 96%; amestecul se răceşte apoi pînă la −7 ... −10 °C şi i se adaugă prin picurare, sub agitare, timp de două ore, un amestec format din 78 g acid azotic 95% şi 156 g H_2SO_4 96%, temperatura fiind menţinută sub −5 °C. După terminarea adaosului de amestec sulfonitric, se mai agită încă trei ore, menţinîndu-se temperatura la circa 0°C. Pentru diazotarea *p*-2-nitro-toluidinei, se toarnă masa rezultată la nitrare peste 2 000 g gheaţă, cînd precipită parţial sulfatul nitro-aminei; apoi se adaugă, în decurs de 1—1 1/2 ore, o soluţie de nitrit de sodiu la circa 0°C, pînă la reacţie persistentă pe hîrtia iod-amidon.

Reacţia Sandmeyer se realizează prin introducerea soluţiei obţinute la diazotare peste amestecul format din 110 g clorură cuproasă, dizolvată în 300 ml acid clorhidric, $d = 1{,}17$, şi 140 ml apă la temperatura de 20—25°C; reacţia durează circa două ore. Pentru terminarea reacţiei, masa se încălzeşte la 60°C, apoi se răceşte pînă la 15—20°C; 4-clor-2-nitro-toluenul cristalizează şi se separă prin filtrare circa 137 g produs, ceea ce reprezintă circa 81% faţă de teoretic, raportat la *p*-amino-toluen; 4-clor-2-nitro-toluenul obţinut este redus cu amestecul de 650 ml apă, 30 g acid formic 80% şi 300 g praf de fontă la 95°C, timp de patru ore, apoi se neutralizează şi se antrenează amina cu vapori de apă, care după separare se poate purifica şi prin distilare în vid. Se obţin 108 g 4-clor-2-amino-toluen pur, ceea ce reprezintă 76% faţă de teoretic, raportat la *p*-toluidină.

Din filtratul rezultat la cristalizarea 4-clor-2-nitro-toluenului se recuperează cuprul prin tratare cu şpan de fier.

Noul procedeu are avantajele că se realizează cu o aparatură relativ redusă, se folosesc la nitrare cantităţi reduse de acid sulfuric concentrat, se înlătură pierderile de nitroamină şi se obţin randamente ridicate.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti, R.P.R.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTI 1883

uzinele chimice

SĂRURI BORICE • SĂRURI MERCURICE
SĂRURI GALVANICE

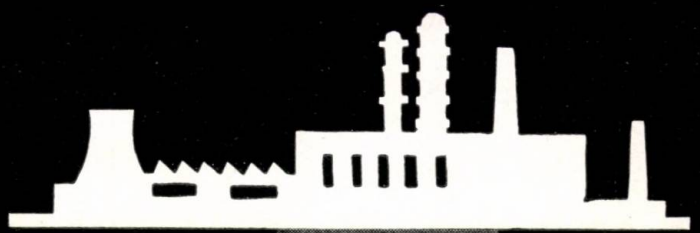
SĂRURI DE TRATAMENTE TERMICE
SĂRURI DE BARIU

INSECTICIDE PRAFURI
INSECTICIDE LICHIDE

IERBICIDE FUNGICIDE
RATICIDE

ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE

9 MAI



ARGON

Pentru corpuri de iluminat
Puritate 98%
Pentru sudură în atmosferă inertă
Puritate 99,2%

IERBICID 2—4 D

— Ierbicid selectiv pentr
păioase, porumb și unel
legume
— Stimulator în cultur
tomatelor

BUCUREȘTI
BD. ION SULEA Nr. 246 BIS
TELEFON: 21.20.80

Produse chimice

Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă

Oxid de zinc calitatea I

Bioxid de staniu

Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune—compoziție Y. Pb 98%—Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10%—Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii pentru locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83%, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine cu abur, turbocompresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.

Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.

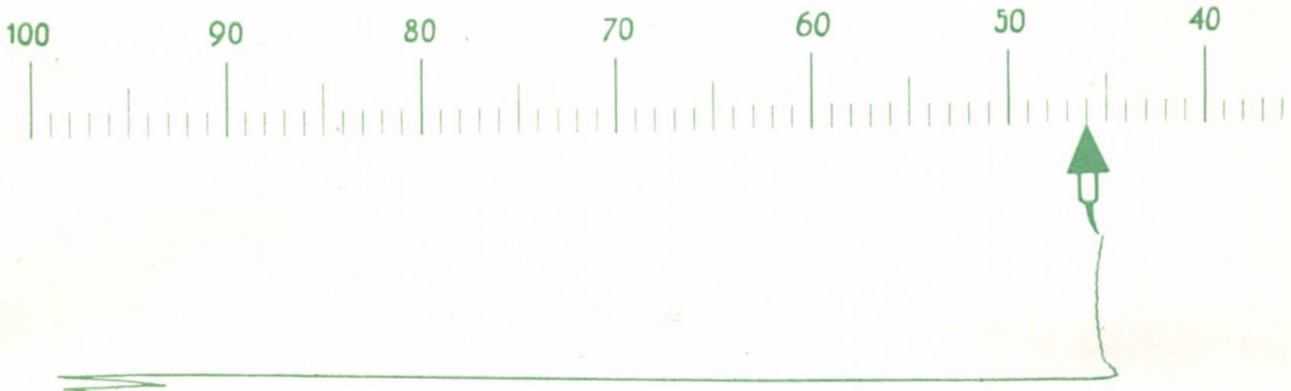
Stereotip — aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizată pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

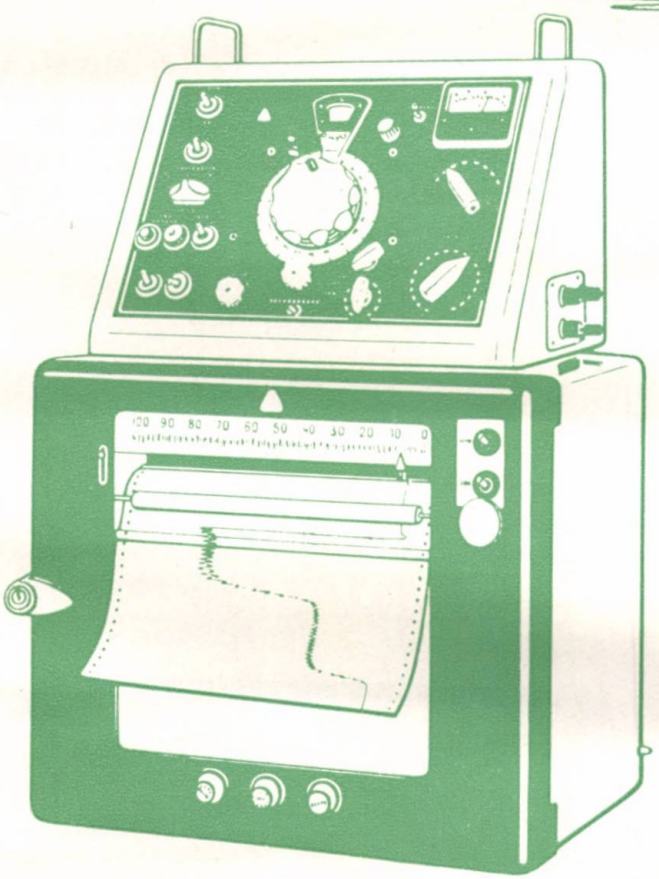
6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire

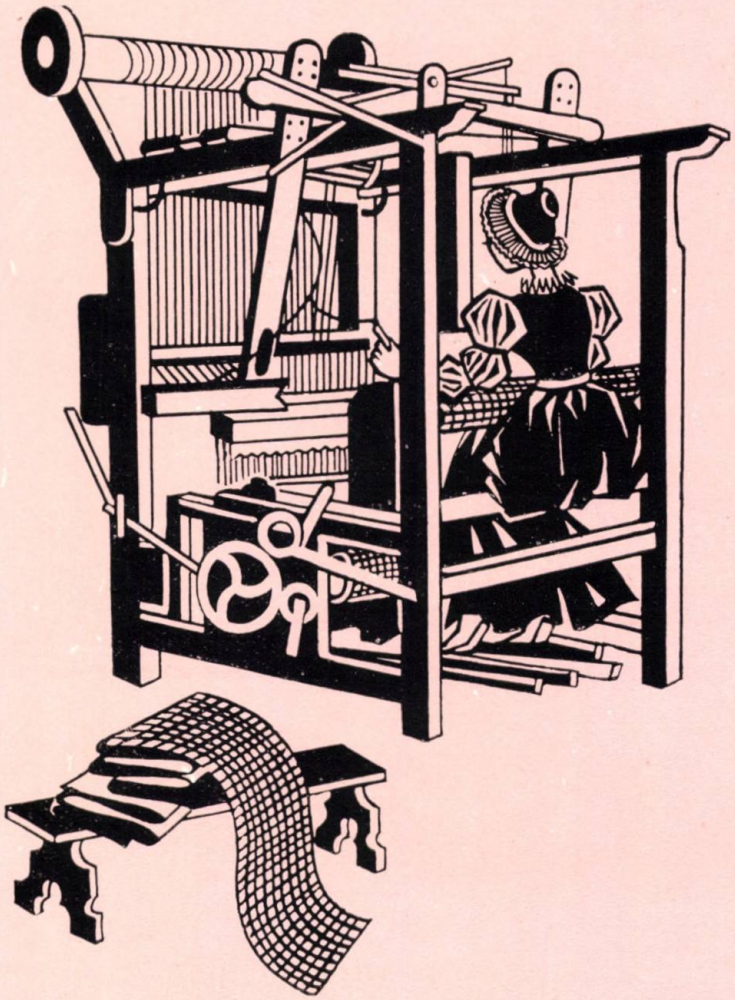


INSTALAȚII COMPLETE ȘI MODERNE PENTRU LABORATOARE FURNIZEAZĂ:

KOVO—PRAGA

REPUBLICA SOCIALISTĂ CEHOSLOVACĂ
P.O.B. — 7966/44





Arta ţesutului

a cunoscut încă din antichitate o mare dezvoltare. În prezent, stofele sînt ţesute pe războaie moderne, în modele dintre cele mai variate, pentru a satisface toate exigenţele.
Tehnica şi chimia se întrec pentru a conferi materialelor textile efectele cerute de gust şi modă.
Agenţi de ancolare ca

Filaturol Z, EW şi Glytt AS

înlesnesc lucrul la maşină în ţesătorii şi ameliorează caracteristicile materialelor textile, ţesute cu măiestrie.

FETTCHEMIE
Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

A APĂRUT

VOLUMUL IX

DIN

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUĂ

VOLUMUL CONȚINE TERMENII DIRECTORI CARE ÎNCEP CU LITERA H — Ky

COSTUL UNUI VOLUM 100 LEI

VĂ PUTEȚI PROCURA ACEST VOLUM, CA ȘI CELE ANTERIOARE, DE LA LIBRĂRII ȘI PRIN DIFUZORII DE CĂRȚI DIN ÎNTREPRINDERI.

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN 3 DUROSIL CALSIL AS 7 AKTIVATOR R TEG

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

petrolexport

vă oferă:

acizi naftenici bruți sau distilați în vrac sau în butoaie.

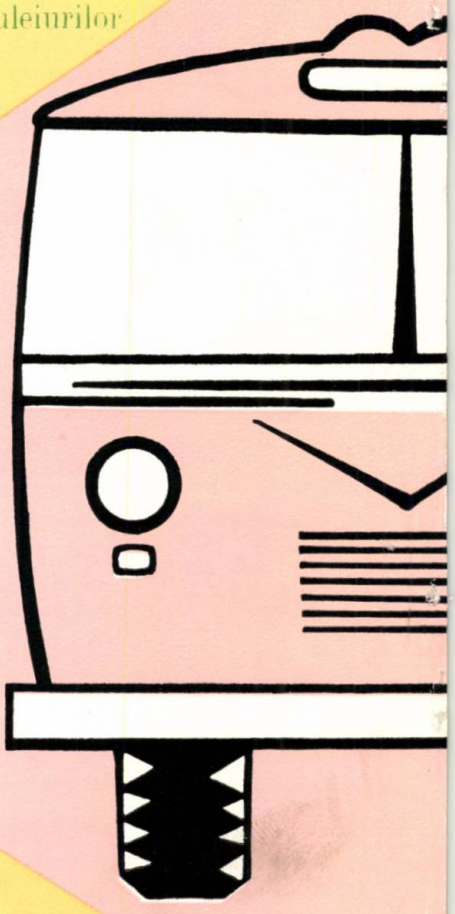
Acizii naftenici bruți cu aciditățI organice de 160; 170; 175 și 200 mg KOH/g au un conținut redus de nesaponificabile max. 15% și un conținut mare de acizi naftenici de min. 80%.

Acizii naftenici distilați cu aciditățI organice de 180; 215 și 240 mg KOH/g se caracterizează prin conținut redus de nesaponificabile (între 3,5 și 5%) și conținut mare de acizi naftenici (95%).

Acizii naftenici oferiți de Petrolexport sînt utilizați în:

- industria lacurilor și săpunurilor;
- obținerea de săruri metalice care au proprietăți sicative, fungicide și hidrofobe;
- obținerea de emulgatori ce servesc la producerea uleiurilor emulsionate.

PETROLEXPORT
Bd. 6 Martie nr. 42
Telef. 15.70.17 — telex. 266
BUCUREȘTI



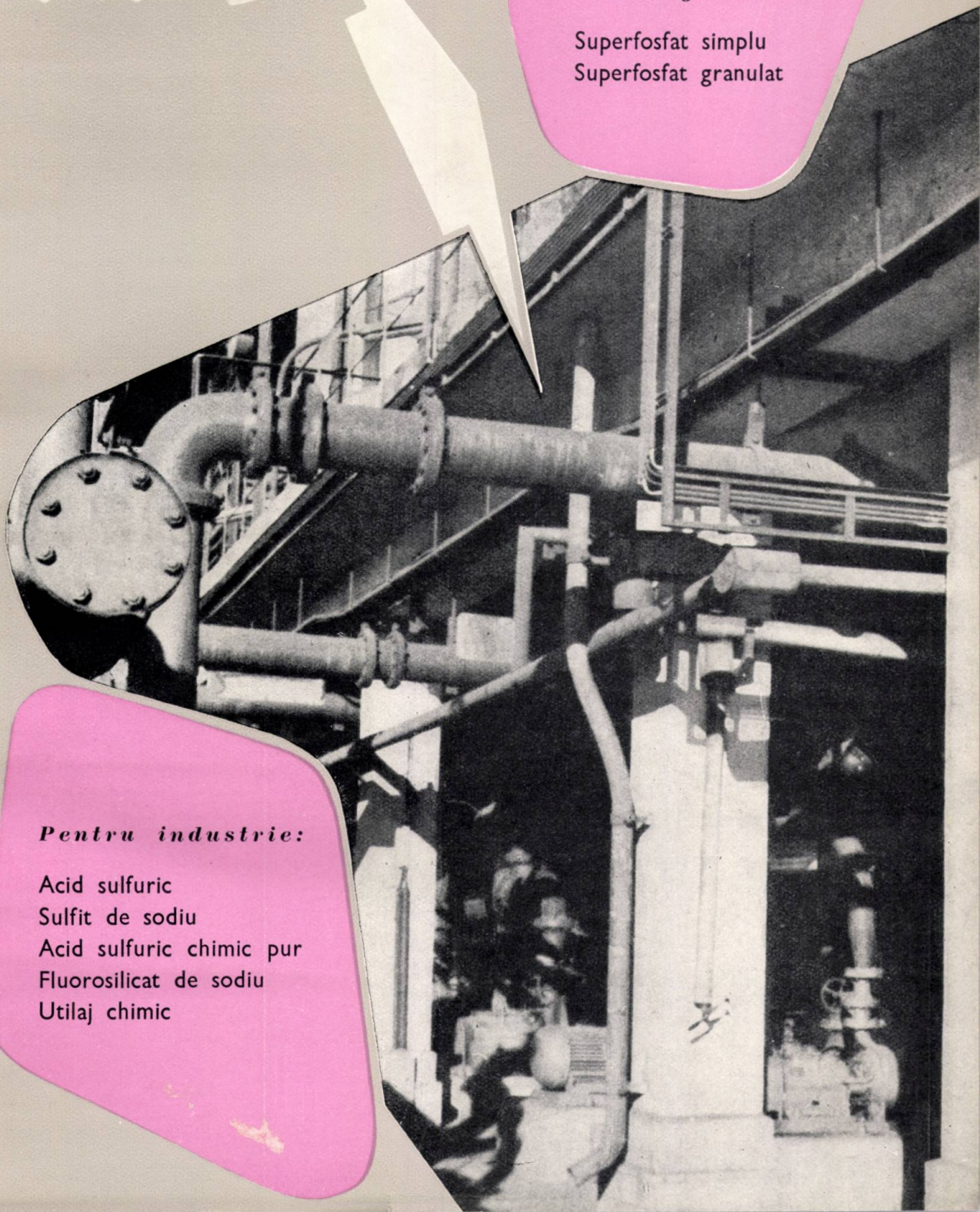
UZINA DE
SUPERFOSFAȚI SI ACID SULFURIC

NAVODARI

produce

Pentru agricultură:

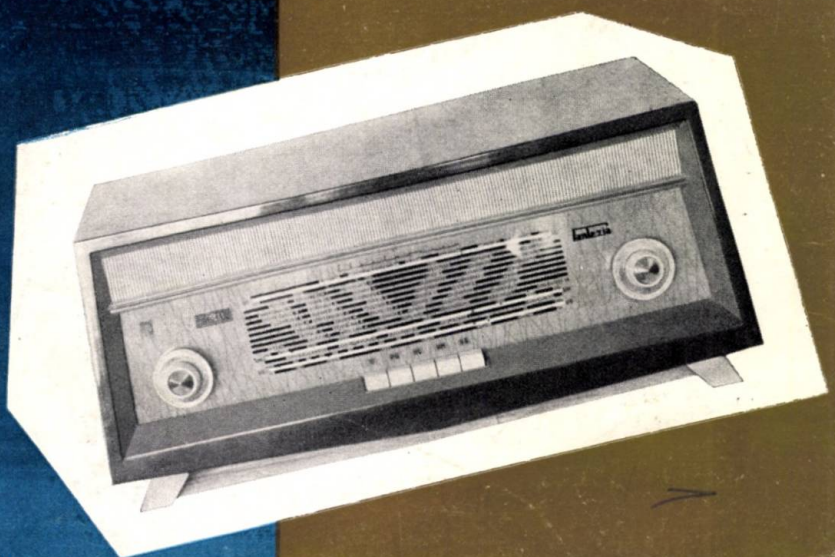
Superfosfat simplu
Superfosfat granulat



Pentru industrie:

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic

Fantezia



APARATUL DE RADIO DE CONSTRUCȚI
ORIGINALĂ **„FANTEZIA" S 604 A**
OFERĂ O AUDIȚIE MINUNATĂ
CU PERFORMANȚE EXCELENT
PE TOATE LUNGIMILE DE UNDE

- 3 + 2 tuburi electronice
- 3 game de unde
- 2 difuzoare de 2,5 VA montate lateral
- indicator optic de acord
- reglaj de ton

CASETA DE CONSTRUCȚIE ORIGINALĂ
CU ORNAMENTAȚIE DE ALAMĂ PLĂCUTĂ
DĂ O NOTĂ DE ELEGANȚĂ
ORICĂRUI INTERIOR

Electronica

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT PENTRU PIESE
ȘI APARATE DE RADIO, TELEVIZOARE ȘI ELECTRONICĂ
INDUSTRIALĂ
BUCUREȘTI, STR. BAICULUI Nr. 82, RAIONUL «1 MAI»
TELEFOANE: 12.19.40 — 12.19.46 — 12.19.48.